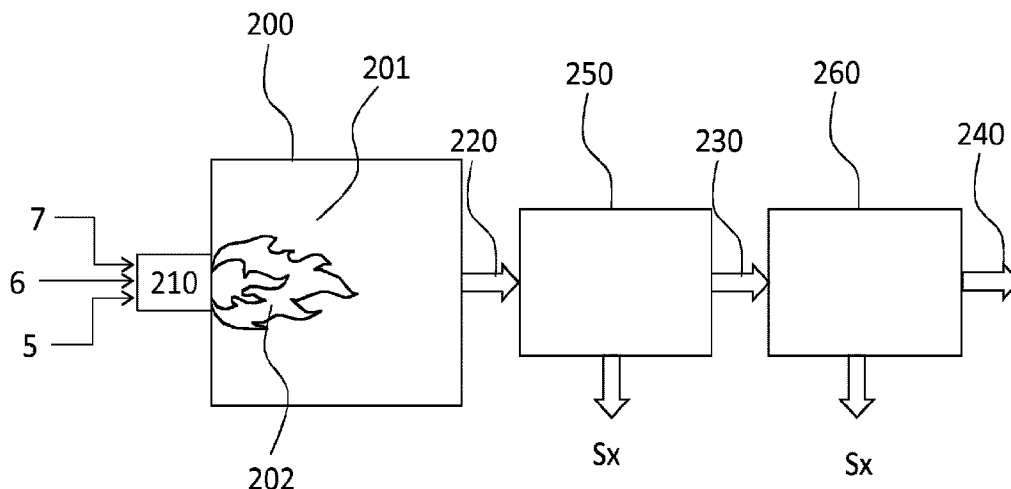




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/12/22  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/06/30  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2022/09/27  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/06/22  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2015/053737  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/102900  
(30) Priorité/Priority: 2014/12/23 (FR1463255)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 53/50* (2006.01),  
*C01B 17/04* (2006.01), *C01B 3/02* (2006.01),  
*F23D 14/24* (2006.01), *F23D 14/32* (2006.01),  
*F23G 7/06* (2006.01), *F23L 7/00* (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
GRAND, BENOIT, FR;  
MULON, JACQUES, FR;  
PAUBEL, XAVIER, FR;  
TSIAVA, REMI, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES  
CLAUDE, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : REDUCTION THERMIQUE DE SOUFRE  
(54) Title: THERMAL REDUCTION OF SULFUR



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé et dispositif pour réduction thermique de dioxyde de soufre présent dans un gaz à traiter et en particulier dans des effluents gazeux industriels, dans lesquels on injecte un oxydant riche en oxygène (6) et un combustible gazeux dans une zone de réaction (201) de manière à générer une flamme oxy-combustible (202) dans la zone de réaction (201) et dans lesquels on injecte le gaz à traiter (5) autour de la flamme oxy-combustible (202), un gaz réducteur (7) étant injecté dans le gaz à traiter (5) dans ou en amont de la zone de réaction (201).

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/102900 A1**(43) Date de la publication internationale  
30 juin 2016 (30.06.2016)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :  
**B01D 53/00** (2006.01) **F23D 14/24** (2006.01)  
**C01B 17/04** (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2015/053737(22) Date de dépôt international :  
22 décembre 2015 (22.12.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1463255 23 décembre 2014 (23.12.2014) FR(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME  
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-  
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-  
say, 75007 Paris (FR).(72) Inventeurs : **GRAND, Benoit**; 30 Promenade Mona Lisa,  
78000 Versailles (FR). **MULON, Jacques**; 1 Bd de la  
Paix, 91300 Massy (FR). **PAUBEL, Xavier**; 7 rue Magel-  
lan, 78180 Montigny Le Bretonneux (FR). **TSIAVA,**  
**Rémi**; 71 rue André Breton, 91250 Saint Germain-les-cor-  
beil (FR).(74) Mandataire : **DE VLEESCHAUWER, Natalie**; L'Air Li-  
quide SA, 75, Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07 (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

## Publiée :

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

(54) Title : THERMAL REDUCTION OF SULFUR

(54) Titre : RÉDUCTION THERMIQUE DE SOUFRE

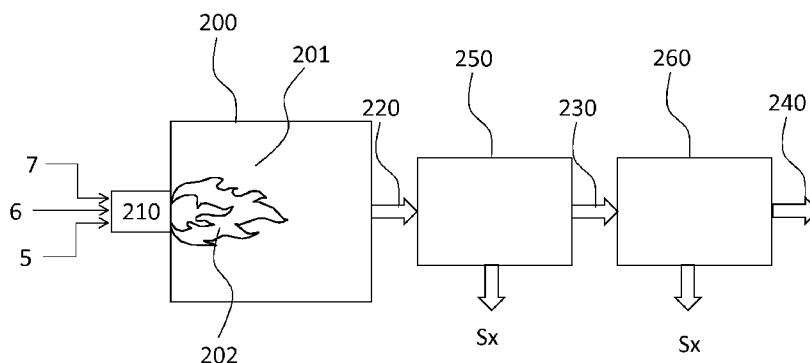


Figure 2

(57) Abstract : The invention relates to a method and a device for the thermal reduction of sulfur dioxide present in a gas to be treated and particularly in industrial gaseous effluents, wherein an oxygen-rich oxidant and a fuel gas are injected into a reaction zone (201) in order to generate an oxy-fuel flame (202) in the reaction zone (201), and wherein the gas to be treated (5) is injected around the oxy-fuel flame (202), a reducing gas (7) being injected in the gas to be treated (5) in or upstream of the reaction zone (201).

(57) Abrégé : Procédé et dispositif pour réduction thermique de dioxyde de soufre présent dans un gaz à traiter et en particulier dans des effluents gazeux industriels, dans lesquels on injecte un oxydant riche en oxygène (6) et un combustible gazeux dans une zone de réaction (201) de manière à générer une flamme oxy-combustible (202) dans la zone de réaction (201) et dans lesquels on injecte le gaz à traiter (5) autour de la flamme oxy-combustible (202), un gaz réducteur (7) étant injecté dans le gaz à traiter (5) dans ou en amont de la zone de réaction (201).



WO 2016/102900 A1

## Réduction thermique de soufre

5 La présente invention concerne la réduction thermique de dioxyde de soufre et en particulier la réduction thermique du dioxyde de soufre présent dans des effluents gazeux industriels.

Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) est un polluant très nocif pour la santé et l'environnement. Il est principalement dégagé par les raffineries lors de la  
10 désulfurisation des carburants et par les mines d'extraction des minerais non-ferreux (Nickel, Cuivre, Plomb...).

A titre d'exemple, l'extraction d'une tonne de Nickel émet 4 tonne de SO<sub>2</sub> et l'extraction de cuivre produit 1 tonne de SO<sub>2</sub>.

Pour traiter ces énormes volumes de SO<sub>2</sub>, la réduction thermique  
15 s'avère particulièrement intéressante car elle peut s'intégrer dans le procédé amont émetteur de SO<sub>2</sub>.

De plus, à l'issue du procédé de réduction thermique, le soufre est récupéré majoritairement forme élémentaire (S<sub>x</sub>), et, en combinaison avec un procédé de type Claus, la quasi-totalité du soufre est récupéré sous forme  
20 élémentaire. La réduction thermique est ainsi particulièrement intéressante lorsque les sources de SO<sub>2</sub> n'ont pas de marché d'acide sulfurique à proximité.

La mise en œuvre de la réduction thermique requière le mélange d'un agent de réduction avec le SO<sub>2</sub>, et éventuellement de la vapeur d'eau, à  
25 température élevée.

Les réactions qui ont lieu entre 1000°C et 1500°C avec, par exemple, du méthane comme agent réducteur, sont :

$$\text{CH}_4 + 2\text{SO}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/x \text{ S}_x \quad (\text{formation de soufre élémentaire})$$

30 
$$4\text{CH}_4 + 4\text{SO}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{S}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
  
(formation de H<sub>2</sub>S, de soufre élémentaire et du syngaz)

Le but est d'obtenir un flux H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> dans un ratio 2 :1 afin de pouvoir récupérer un maximum de soufre présent dans ces deux composé sous forme solide via un procédé catalytique de type Claus.

La réduction thermique du  $\text{SO}_2$  est décrite dans des livres de référence telle que le Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Elle figure également dans les procédés décrits dans FR-A-2212290, US-A-4117101, US-A-4207304, WO-A-2012/177281 et WO-A-2013/190335.

5 US-A-4117101 divulgue plus particulièrement un procédé pour la production de soufre à partir de gaz contenant du  $\text{SO}_2$ . Selon ce procédé connu, on brûle dans une zone de combustion un combustible avec une quantité sous-stœchiométrique d'un gaz contenant de l'oxygène et ceci en absence du gaz contenant du  $\text{SO}_2$ .

10 On réalise de cette manière, en aval de la zone de combustion, une zone de réduction thermique à une température entre  $95^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$  essentiellement sans oxygène et contenant l'effluent gazeux de la combustion, cet effluent étant un gaz réducteur. Le gaz contenant du  $\text{SO}_2$  est introduit dans cette zone de réduction en aval de la zone de combustion de  
15 manière à effectuer une réduction thermique du gaz contenant du  $\text{SO}_2$  au moyen de l'effluent susmentionné de la combustion.

De cette manière, on obtient un produit contenant du soufre élémentaire et d'autres composés de soufre tels que le sulfure de carbone ou le disulfure de carbone. Ce produit est ensuite mis en contact avec un  
20 catalyseur à une température de  $200^\circ\text{C}$  à  $460^\circ\text{C}$  afin de convertir le carbone de soufre ou le disulfure de carbone en sulfure d'hydrogène. Ledit sulfure d'hydrogène peut à son tour susceptible d'être converti en soufre élémentaire par réaction avec du  $\text{SO}_2$  dans un réacteur Claus. Suivant une forme de réalisation, un gaz contenant de l'hydrocarbure, comme notamment  
25 du gaz de cokerie, est également introduit dans la zone de réduction en aval de la zone de combustion.

La présente invention a pour but de fournir un procédé amélioré de réduction thermique de  $\text{SO}_2$  et des moyens pour sa mise en œuvre. La présente invention a plus particulièrement pour but de permettre une  
30 réduction thermique particulièrement efficace de  $\text{SO}_2$  limitant la quantité de suie et de sous-produits gazeux générés, et ceci au moyen d'un procédé flexible et facile à mettre en œuvre.

A cette fin, la présente invention propose un procédé d'injection des réactifs dans une zone de réaction dans laquelle la réduction thermique de  $\text{SO}_2$  a lieu.

En effet, la réalisation du mélange des réactifs impacte directement  
5 les performances du procédé de réduction thermique comme, notamment, le taux de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{S}$  ainsi que le taux de production de suie (polluant nocif pour les catalyseurs dans le procédé aval Claus) ou enfin la quantité de sous-produits comme COS, CO et  $\text{H}_2$  générée.

Selon le procédé d'injection suivant l'invention on injecte les réactifs  
10 suivants dans la zone de réaction :

- un oxydant gazeux ayant une teneur en oxygène de 50%vol à 100%vol,
- un combustible gazeux,
- un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre et  
15 • un gaz réducteur hydrogéné.

On injecte l'oxydant et le combustible dans la zone de réaction de manière à générer, par la combustion du combustible avec l'oxydant, une flamme oxy-combustible présentant un axe longitudinal. On injecte le gaz à traiter dans la zone de réaction et ceci autour de la flamme oxy-combustible,  
20 et on injecte le gaz réducteur dans le gaz à traiter à l'intérieur ou en amont de la zone de réaction.

Dans le premier cas, le gaz réducteur hydrogéné entre en contact avec le gaz à traiter dans la zone de réaction à ou en aval du point d'injection du gaz à traiter dans la zone de réaction.

25 Dans le dernier cas, le gaz réducteur entre en contact avec le gaz à traiter avant l'injection du gaz à traiter dans la zone de réaction.

Dans le présent contexte, on comprend par « flamme oxy-combustible » une flamme générée par la combustion d'un combustible avec un oxydant (comburant) gazeux ayant une teneur en oxygène d'au moins  
30 50%vol.

La réaction de réduction entre le  $\text{SO}_2$  du gaz à traiter et le gaz réducteur hydrogéné est promue par la chaleur générée par la flamme oxy-combustible autour de laquelle le gaz à traiter est injecté.

La réaction de réduction entre le  $\text{SO}_2$  du gaz à traiter et le gaz réducteur hydrogéné est également promue par l'injection du gaz réducteur dans le gaz à traiter, ce qui assure un contact intime entre le gaz à traiter et le gaz réducteur et améliore ainsi l'efficacité de la réduction thermique du  $\text{SO}_2$ .

Suivant une forme de réalisation avantageuse, on injecte au moins une partie, voire la totalité, de l'oxydant autour du combustible.

Différentes orientations d'injection sont envisageables pour l'injection des différents réactifs dans la zone de réaction : parallèle à l'axe longitudinal de la flamme, convergente par rapport à cet axe ou encore divergente par rapport à cet axe.

Il a toutefois été constaté que l'efficacité de la réduction thermique peut être améliorée quand au moins un réactif parmi l'oxydant et le combustible et de préférence les deux sont injectés dans la zone de réaction avec un angle divergent par rapport à l'axe longitudinal de la flamme oxy-combustible, en particulier quand l'injection de combustible est entourée d'une injection d'oxydant.

Suivant une forme de réalisation alternative, le combustible est injecté dans la zone de réaction autour d'une première partie de l'oxydant et une deuxième partie de l'oxydant est injectée dans la zone de réaction autour du combustible. Dans ce cas, on injecte avantageusement le combustible et/ou la deuxième partie de l'oxydant et de préférence les deux dans la zone de réaction avec un angle divergent par rapport à l'axe longitudinal de la flamme.

D'autres configurations d'injection pour le combustible et l'oxydant sont toutefois envisageables.

Les vitesses d'injection du gaz combustible et de l'oxygène sont choisies avantageusement entre 30 et 60 m/s

Afin d'intensifier le contact entre le combustible gazeux et l'oxydant, le combustible peut être injecté au moyen d'une multitude d'ouvertures d'injection du combustible.

Cette multitude d'ouvertures d'injection du combustible comporte avantageusement une série de ces ouvertures d'injection positionnées autour de l'axe longitudinal de la flamme oxy-combustible, en particulier sur

un contour circulaire autour de l'axe longitudinal et de préférence concentrique avec l'axe longitudinal.

Dans cette géométrie et sans injection d'oxydant central à l'intérieur des injections de combustibles, il est préférable d'ajouter une injection  
5 centrale de gaz combustible suivant l'axe longitudinal pour limiter le dépôt de suie sur le nez de l'injection et ainsi d'en augmenter la durée de vie.

L'efficacité de la réduction thermique peut également être améliorée par l'injection du gaz à traiter dans la zone de réaction avec un mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal de la flamme oxy-combustible.

10 De manière avantageuse, le gaz réducteur hydrogéné est injecté à travers une multitude d'ouvertures d'injection de gaz réducteur qui sont disposées autour de l'axe longitudinal de la flamme oxy-combustible. Lesdites ouvertures d'injection de gaz réducteur sont de préférence positionnées de manière axisymétrique par rapport audit axe longitudinal.

15 Le gaz à traiter peut notamment être injecté dans la zone de réaction à travers un passage, dit passage principal, qui se termine en une ouverture d'injection annulaire concentrique avec l'axe longitudinal de la flamme oxy-combustible. Dans ce cas, ladite ouverture d'injection annulaire du gaz à traiter correspond au point d'injection susmentionné du gaz à traiter.

20 Dans ce cas, le gaz réducteur peut plus particulièrement être injecté à travers une multitude de lances d'injection de gaz réducteur, ces lances étant disposées dans le passage principal susmentionné et se terminant :

- A l'intérieur du passage principal pour que le gaz réducteur entre en contact avec le gaz à traiter avant son injection dans la zone de réaction à  
25 travers l'ouverture d'injection annulaire du passage principal, ou
- Dans l'ouverture d'injection annulaire du passage principal pour que le gaz réducteur contacte le gaz à traiter lors de l'injection du gaz à traiter dans la zone de réaction.

30 Les lances sont avantageusement disposées autour de l'axe longitudinal de la flamme oxy-combustible, de préférence de manière axisymétrique.

De manière avantageuse, la vitesse d'injection du gaz à traiter sera choisie entre 5 et 15 m/s, préférentiellement de 5 à 10 m/s tandis que la

vitesse d'injection du gaz réducteur sera choisie entre 10 et 50 m/s, préférentiellement entre 20 et 40 m/s.

Le procédé d'injection selon l'invention fait généralement partie d'un procédé pour la récupération de soufre à partir du gaz à traiter contenant du  
5 dioxyde de soufre.

Dans ce cas, on soumet le gaz à traiter à une réduction partielle du  $\text{SO}_2$  au moyen du procédé d'injection suivant l'une quelconque des formes de réalisation décrites ci-dessus.

On obtient ainsi un gaz traité contenant du  $\text{H}_2\text{S}$  et du  $\text{SO}_2$ . Le gaz  
10 traité est refroidi en aval de la zone de réaction, ce qui permet de récupérer, d'une part, du soufre condensé et, d'autre part, un gaz refroidi contenant du  $\text{H}_2\text{S}$  et du  $\text{SO}_2$ .

Le gaz traité peut être refroidi dans une chaudière, dite chaudière de récupération, ce qui permet de capter et d'exploiter une partie de l'énergie  
15 thermique du gaz traité issu de la zone de réaction, par exemple en la transformant en de l'énergie mécanique ou électrique ou bien pour alimenter en vapeur d'autres installations. Il est également possible d'exploiter l'énergie thermique captée afin de chauffer un ou plusieurs des réactifs avant leur injection dans la zone de réaction.

20 Le gaz refroidi est avantageusement soumis à un procédé de désulfuration dans un réacteur Claus. Ceci permet de récupérer d'avantage de soufre et un gaz désulfuré et donc moins polluant.

Le procédé d'injection suivant l'invention présente l'avantage important qu'il permet de réguler le rapport  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  du gaz traité simplement  
25 en régulant le débit du gaz réducteur injecté dans la zone de réaction sans impacter le débit de gaz combustible.

Ainsi, le dégagement de chaleur de la flamme vers le gaz à traiter n'est pas impacté par cette régulation ce qui permet une plus grande souplesse de fonctionnement. En particulier, lorsque le gaz traité est destiné  
30 à être envoyé dans un réacteur Claus, on réglera de préférence le débit du gaz réducteur afin d'obtenir dans le gaz traité un rapport molaire  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  entre 1,9 et 2,1, un rapport molaire de 2,0 étant optimal pour la réaction Claus.

Pour une meilleure régulation dudit rapport, on détermine avantageusement le rapport  $H_2S/SO_2$  dans le gaz traité (avant refroidissement) ou dans le gaz refroidi. On peut alors réguler le débit du gaz réducteur injecté dans la zone de réaction en fonction du rapport ainsi  
5 déterminé, de préférence de manière à ce que le rapport molaire  $H_2S/SO_2$  soit entre 1,9 et 2,1.

Les procédés suivant l'invention permettent de traiter un grand nombre de gaz contenant du dioxyde de soufre, en particulier des effluents gazeux issus de procédés industriels.

10 L'invention fournit en particulier un moyen simple pour la réduction thermique partielle de  $SO_2$  présent dans les gaz contenant du  $SO_2$  :

- issus de raffineries de produits pétrochimiques, notamment lors de la désulfuration de produits pétrochimiques tels que des carburants et d'autres produits pétrochimiques ; et
- 15 • issus de fours de fusion (en anglais : smelters) pour minerais non-ferreux, et en particulier de fours de fusion de minerais de nickel, de cuivre, de plomb, etc. tels qu'on trouve par exemple à proximité des mines).

La teneur en oxygène de l'oxydant gazeux injecté dans la zone de réaction est de préférence supérieure à 80%vol, encore de préférence  
20 supérieure à 90%vol, voire supérieure à 95%vol.

Le combustible gazeux injecté dans la zone de réaction est avantageusement choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, l'hydrogène, un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone et les mélanges d'au moins deux de ces combustibles gazeux, comme par exemple le gaz naturel.  
25 L'hydrogène ou le mélange d'hydrogène et de CO peut notamment être issu de la gazéification de biomasse ou de déchets.

Plus le combustible contient de l'hydrogène, plus la formation de suie est faible. La présence d'hydrogène dans le combustible gazeux, sous forme de  $H_2$  ou sous forme chimiquement liée dans le cas d'un combustible gazeux  
30 hydrogéné, est donc généralement souhaitée.

Par gaz réducteur hydrogéné, on comprend un gaz susceptible de réagir avec du  $SO_2$  à une température entre 1000°C et 1500°C avec formation de soufre élémentaire et du  $H_2S$ .

Le gaz réducteur hydrogéné est de préférence choisi parmi les gaz listés ci-dessus en rapport avec le combustible gazeux.

Plus le gaz réducteur contient de l'hydrogène, plus la réaction de réduction thermique sera efficace.

5 Le H<sub>2</sub> est donc le gaz réducteur le plus approprié mais généralement aussi le plus coûteux. Il est ainsi judicieux et plus respectueux de l'environnement d'utiliser comme gaz réducteur du H<sub>2</sub> ou un gaz contenant du H<sub>2</sub> issus des sources alternatives comme la gazéification de déchets ou de la biomasse.

10 Le gaz réducteur et le combustible gazeux peuvent être identiques et provenir d'une même source. Le gaz réducteur peut également être différent du gaz combustible. Dans ce cas, le gaz réducteur peut comporter ou ne pas comporter un gaz ayant la même composition que le combustible ou vice versa : par exemple le méthane et le gaz naturel.

15 Il peut être parfois avantageux d'ajouter de la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) dans la zone de réaction pour limiter encore plus la formation de suie si par exemple le type de combustible ou de gaz réducteur contient beaucoup de carbone. Cet ajout de vapeur d'eau peut se faire en mélangeant la vapeur avec le gaz réducteur et/ou en la mélangeant avec le gaz à traiter contenant  
20 du dioxyde de soufre.

L'invention présente toutefois l'avantage que la formation de suie est particulièrement faible, ce qui est notamment important, quand la réduction thermique est suivi d'un procédé de type Claus, et ceci même sans ajout de vapeur au gaz réducteur et/ou au gaz à traiter.

25 La flamme oxy-combustible présente avantageusement une richesse (en anglais : « fuel-oxidant equivalence ratio ») de 0,5 à 2,0 de préférence de 0,80 à 1,50 et encore plus préférentiellement de 0,90 à 1,10.

La richesse est défini comme le rapport entre d'une part, le ratio réel entre le débit de combustible et le débit d'oxydant, et d'autre part, le ratio  
30 strictement stœchiométrique entre le débit de ce combustible et le débit de cet oxydant.

L'ajustement de la richesse est un paramètre de réglage de l'injection de l'oxydant et du combustible sur le dégagement de chaleur par la flamme

oxy-combustible et ainsi sur les performances de la réaction de réduction thermique.

Suivant une première forme de réalisation, la flamme oxy-combustible est stœchiométrique (richesse = 1).

- 5            Suivant une autre forme de réalisation, la flamme oxy-combustible est pauvre en oxygène (riche en combustible), c'est-à-dire avec une richesse supérieure à 1, de préférence supérieur à 1 et inférieur ou égal à 2. Dans ce cas, la combustion du combustible dans la flamme oxy-combustible est une combustion partielle et (les imbrûlés ainsi formés tel que  $H_2$  présents dans)
- 10 les gaz de combustion générés par la flamme oxy-combustible peuvent agir comme gaz réducteur supplémentaire pour la réduction thermique du  $SO_2$ .

- Suivant encore une autre forme de réalisation, la flamme oxy-combustible est riche en oxygène (pauvre en combustible), c'est-à-dire avec une richesse inférieure à 1, de préférence supérieur à 0,5 et inférieur à 1,0.
- 15 Dans ce cas, l'oxygène résiduel n'ayant pas pris part à la combustion faute de combustible brulera le gaz réducteur hydrogéné pour libérer plus d'énergie thermique au cœur de la zone de réaction.

La température des gaz dans la zone de réaction est typiquement de  $1000^{\circ}C$  à  $1400^{\circ}C$ , de préférence de  $1100^{\circ}C$  à  $1300^{\circ}C$ .

- 20            Le procédé d'injection suivant l'invention s'intègre parfaitement dans d'autres étapes pour faire partie d'un procédé pour la récupération de soufre élémentaire de gaz à traiter.

- La présente invention couvre par conséquent également un procédé de récupération de soufre d'un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre
- 25 dans lequel on soumet le gaz à traiter à une réduction thermique partielle du  $SO_2$  comme décrit ci-dessus. Le gaz issu de la zone de réaction ainsi obtenu, ayant donc subi une réduction thermique partielle du  $SO_2$ , est appelé ci-après le « gaz traité ».

- Le gaz traité contient du  $H_2S$  et du  $SO_2$ . Ce gaz traité est refroidi de
- 30 manière à récupérer du soufre condensé et un gaz refroidi contenant toujours le  $H_2S$  et le  $SO_2$  du gaz traité non-refroidi. Le gaz traité peut plus particulièrement être refroidi dans une chaudière de récupération de chaleur située en aval de la zone de réaction.

Ceci permet une récupération d'énergie thermique du gaz traité sous forme de vapeur, ou encore sous forme d'énergie mécanique ou électrique.

Après la séparation du soufre élémentaire produit par la réduction thermique, le gaz refroidi est dirigé vers un réacteur catalytique du type Claus, avec  
5 récupération de soufre et d'un gaz désulfuré.

Le soufre récupéré, sous forme élémentaire, dans le procédé Claus est issu du soufre résiduel présent dans le gaz refroidi. Le gaz récupéré du procédé Claus est essentiellement désulfuré et donc significativement moins polluant que le gaz à traiter de départ.

10 La présente invention permet plus particulièrement la réduction thermique partielle du  $\text{SO}_2$  dans des gaz à traiter et notamment des effluents gazeux :

- issus des raffineries de produits pétrochimiques, notamment lors de la désulfuration de carburants ou d'autres produits pétrochimiques, ou
- issus de fours de fusion pour minerais non-ferreux, et en particulier de  
15 fours de fusion de minerais de nickel, de cuivre, de plomb, etc. tels qu'on trouve par exemple à proximité des mines.

Un tel effluent gazeux peut être soumis à un traitement de purification, de dépoussiérage, etc. avant d'être soumis au procédé suivant l'invention pour la récupération de soufre élémentaire desdits gaz.

20 La présente invention concerne également un ensemble d'injection adapté pour la mise en œuvre du procédé d'injection suivant l'invention.

L'ensemble d'injection comprend un brûleur central, un injecteur périphérique et au moins un injecteur supplémentaire.

Selon un aspect, il est proposé un ensemble d'injection comprenant :

- 25 • un brûleur central pour l'injection d'un oxydant et d'un combustible dans une zone de réaction, ledit brûleur étant apte à générer une flamme présentant un axe longitudinal X-X par la combustion du combustible avec l'oxydant,

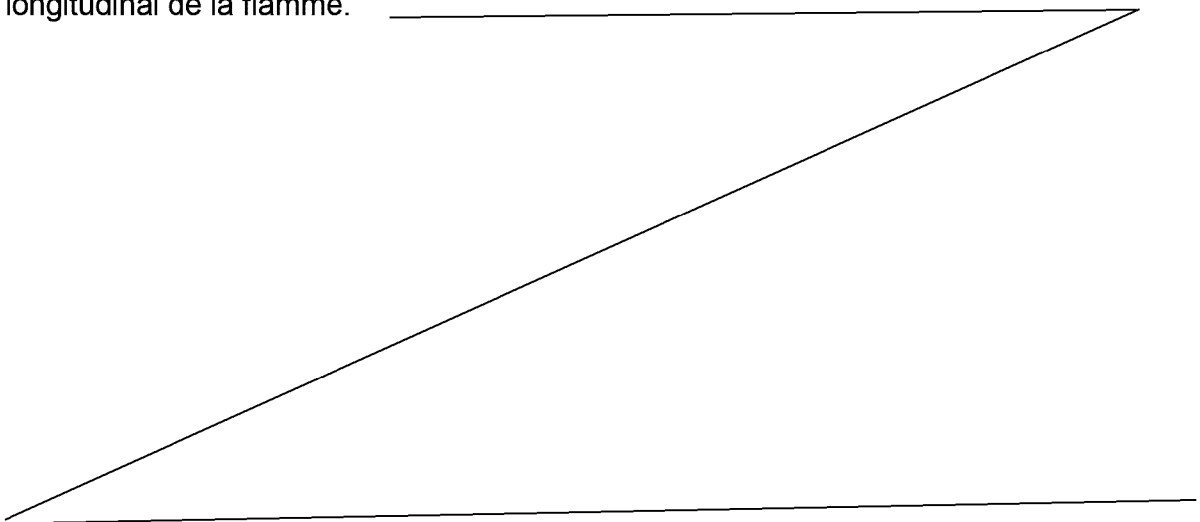
- un injecteur périphérique adapté pour l'injection d'un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre autour de la flamme dans la zone de réaction, et
- au moins un injecteur supplémentaire débouchant dans ou situé dans l'injecteur périphérique et adapté pour l'injection d'un gaz réducteur hydrogéné à l'intérieur de l'injecteur périphérique ou dans la zone de réaction en aval de l'injecteur périphérique;

dans lequel :

- le brûleur central est relié à une source d'un oxydant ayant une teneur en oxygène de 50%vol à 100%vol et à une source d'un combustible gazeux ;
- l'injecteur périphérique est relié à une source d'un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre; et
- le au moins un injecteur supplémentaire est relié à une source d'un gaz réducteur hydrogéné.

Le brûleur central est adapté pour l'injection d'un oxydant et d'un combustible dans une zone de réaction en aval de l'ensemble d'injection. Il est apte à générer, par la combustion du combustible avec l'oxydant, une flamme présentant un axe longitudinal.

Le brûleur central présente lui-même généralement un axe longitudinal dit « de brûleur » qui coïncide avec l'axe longitudinal de la flamme. Sauf indication contraire, toute référence à un « axe longitudinal » est une référence à l'axe longitudinal de la flamme.



L'injecteur périphérique de l'ensemble d'injection est adapté pour l'injection d'un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre dans la zone de réaction et ceci autour de la flamme oxy-combustible généré par le brûleur central.

- 5 Le au moins un injecteur supplémentaire de l'ensemble d'injection est adapté pour l'injection d'un gaz réducteur hydrogéné à l'intérieur de l'injecteur périphérique, au niveau d'une ouverture d'injection de l'injecteur périphérique ou encore dans la zone de réaction.

- 10 Le au moins un injecteur supplémentaire peut déboucher dans l'injecteur périphérique, au niveau de la ou d'une ouverture d'injection de l'injecteur périphérique et/ou être positionné à l'intérieur de l'injecteur périphérique de manière à ce que le gaz réducteur hydrogéné se mélange avec le gaz à traiter injecté par l'injecteur périphérique, notamment avant le ou au point d'injection du gaz à traiter. Le brûleur central comporte  
15 avantageusement un injecteur d'oxydant et un injecteur de combustible pour l'injection dans la zone de réaction de respectivement l'oxydant et le combustible.

Suivant une forme de réalisation, l'injecteur d'oxydant entoure l'injecteur de combustible.

- 20 Suivant une autre forme de réalisation, le brûleur central comporte un premier injecteur d'oxydant entouré par l'injecteur de combustible et un deuxième injecteur d'oxydant entourant l'injecteur de combustible.

D'autres configurations sont toutefois envisageable pour le ou les injecteurs de combustible et le ou les injecteurs d'oxydant du brûleur central.

- 25 Pour le fonctionnement de l'ensemble d'injection, le ou les injecteurs d'oxydant sont reliés à une source d'oxydant et plus particulièrement à une source d'un oxydant ayant une teneur en oxygène de 50%vol à 100%vol, le ou les injecteurs de combustible étant reliés à une source d'un combustible gazeux.

- 30 Dans le présent contexte, deux éléments sont « reliés » quand ils sont connectés de manière à permettre l'écoulement d'un fluide d'un des deux éléments vers l'autre des deux éléments, par exemple au moyen d'une canalisation pour le transport dudit fluide.

Les injecteurs d'oxydant et de combustible sont de préférence tels qu'au moins une partie de l'oxydant et/ou du combustible est injectée dans la zone de réaction aval avec une direction d'injection divergente par rapport à l'axe longitudinal.

5           Ainsi, quand le brûleur central comporte un injecteur de combustible qui entoure l'injecteur d'oxydant, l'injecteur de combustible et/ou l'injecteur d'oxydant présentent avantageusement une buse d'injection divergente par rapport à l'axe longitudinal dans les sens d'injection.

10           Quand, par contre, le brûleur central comporte deux injecteurs d'oxydant, dont l'un (le premier) est entouré de l'injecteur de combustible et dont l'autre (le deuxième) entoure l'injecteur de combustible, l'injecteur de combustible et le deuxième injecteur d'oxydant sont avantageusement munis d'une telle buse divergente.

15           Le brûleur central, et plus particulièrement l'injecteur de combustible, présente de préférence une multitude d'ouvertures d'injection de combustible. Dans ce cas, au moins certaines desdites ouvertures d'injection de combustible sont avantageusement positionnées sur un contour en substance circulaire autour de l'axe longitudinal.

20           Dans cette géométrie et sans injecteur central d'oxydant, il est préférable d'ajouter un injecteur central de gaz combustible suivant l'axe longitudinale afin d'éviter le dépôt de suie sur l'injecteur.

25           L'injecteur périphérique comporte de manière utile un dispositif de giration adapté pour la mise en rotation autour de l'axe longitudinal du gaz à traiter injecté par l'injecteur périphérique dans la zone de réaction. Le dispositif de giration peut notamment comporter des vannes de mise en rotation.

L'injecteur périphérique se termine en une ouverture d'injection, ladite ouverture d'injection étant de préférence une ouverture d'injection annulaire concentrique avec l'axe longitudinal.

30           Afin d'améliorer l'efficacité de la réduction thermique de l'effluent, l'ensemble d'injection comporte avantageusement une multitude d'injecteurs supplémentaires tels que décrits ci-dessus.

Les injecteurs supplémentaires de cette multitude débouchent donc :

- i. à l'intérieur de l'injecteur périphérique, et/ou
- ii. dans l'ouverture d'injection de l'injecteur périphérique, c'est-à-dire dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal.

5 Les injecteurs supplémentaires débouchent de préférence de manière axisymétrique autour de l'axe longitudinal.

Pour l'utilisation de l'ensemble suivant l'invention dans un procédé de réduction thermique d'un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre :

- le brûleur central est relié à une source d'un oxydant ayant une  
10 teneur en oxygène de 50%vol à 100%vol et à une source d'un combustible gazeux ;
- l'injecteur périphérique est relié à une source du gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre ; et
- le au moins un injecteur supplémentaire est relié à une source  
15 d'un gaz réducteur hydrogéné.

Comme déjà indiqué ci-dessus par rapport au procédé suivant l'invention :

- le gaz à traiter contenant du soufre peut être issu un effluent gazeux d'une raffinerie de produits pétrochimiques, d'un four de fusion pour  
20 minerais non-ferreux ;
- le combustible gazeux est avantageusement choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, l'hydrogène ou des mélanges d'hydrogène et de monoxyde de carbone qui peuvent notamment être issue de la biomasse ou de déchets, et les mélanges d'au moins deux de ces combustibles  
25 comme par exemple le gaz naturel;
- l'oxydant, qui présente une teneur en oxygène d'au moins 50%vol, contient de préférence plus de à 80%vol en oxygène, encore de préférence plus de 90%vol, voire plus de 95%vol ; et
- le gaz réducteur hydrogéné est de préférence choisi parmi le  
30 méthane, l'éthane, le propane, l'hydrogène ou des mélanges d'hydrogène et de monoxyde de carbone, et les mélanges d'au moins deux de ces gaz comme par exemple le gaz naturel.

Le gaz réducteur et le combustible gazeux peuvent être identiques. Le gaz réducteur peut également être différent du gaz combustible. Dans ce cas, le gaz réducteur peut comporter ou ne pas comporter un gaz d'une même composition que le combustible ou vice versa.

- 5 L'ensemble d'injection comporte typiquement également des contrôleurs pour la régulation des débits des différents fluides vers l'ensemble d'injection.

Quand le gaz réducteur présente la même composition que le combustible gazeux ou comporte un gaz ayant cette composition (en  
10 combinaison avec d'autres composant tels que, par exemple la vapeur d'eau), le brûleur central (voire l'injecteur de combustible de celui-ci) et le au moins un injecteur supplémentaire sont avantageusement reliés à une même source de combustible.

L'ensemble d'injection est normalement muni d'un contrôleur régulant  
15 les débits de combustible, d'oxydant, du gaz à traiter et du gaz réducteur hydrogéné injectés par l'ensemble d'injection. Le contrôleur régule donc également la richesse de la flamme (flamme oxy-combustible) générée par le brûleur central. Quand le combustible et le gaz réducteur proviennent d'une même source de combustible, le contrôleur régule donc également le  
20 rapport entre :

- (i) le débit de combustible vers le brûleur central et
- (ii) le débit vers le au moins un injecteur supplémentaire de combustible à être injecté comme gaz réducteur hydrogéné et,
- (iii) le rapport entre les deux débits.

25 La présente invention concerne également une installation pour la récupération de soufre d'un gaz dit « gaz à traiter » contenant du dioxyde de soufre.

L'installation suivant l'invention comprend une chambre de réduction thermique de dioxyde de soufre équipée d'un ensemble suivant l'une  
30 quelconque des formes de réalisation décrites ci-dessus. Ladite chambre de réduction thermique comporte une sortie pour l'évacuation du gaz traité, c'est-à-dire du gaz ayant subi une réduction thermique de  $\text{SO}_2$ .

L'installation comporte avantageusement également un dispositif de refroidissement pour le refroidissement du gaz traité.

A cette fin le dispositif de refroidissement est relié à la sortie de gaz traité de la chambre de réduction. Le dispositif de refroidissement comporte à son tour une sortie pour l'évacuation du gaz refroidi du dispositif de refroidissement ainsi qu'une sortie de soufre pour l'évacuation du soufre condensé dans l'installation de refroidissement. Le dispositif de refroidissement est avantageusement une chaudière de récupération.

L'installation suivant l'invention comporte avantageusement également une installation pour une désulfuration supplémentaire du gaz traité refroidi.

10 Ainsi, l'installation comporte de préférence un réacteur Claus pour la désulfurisation de gaz refroidi issu du dispositif de refroidissement et pour la récupération du soufre ainsi obtenu. A cette fin, le réacteur Claus est relié à la sortie de gaz refroidi du dispositif de refroidissement.

L'installation suivant l'une quelconque des formes de réalisation décrites ci-dessus comporte de manière utile un équipement de régulation. Ledit équipement de régulation inclut un dispositif de détection pour déterminer le rapport entre le  $H_2S$  et le  $SO_2$  dans le gaz traité à la sortie de gaz traité de la chambre de réduction thermique ou encore dans le gaz refroidi à la sortie de gaz refroidi du dispositif de refroidissement.

20 L'équipement de régulation comporte alors avantageusement également un contrôleur de débit apte à réguler les débits des fluides fourni à l'ensemble d'injection, ledit contrôleur de débit étant de préférence apte à réguler le débit de gaz réducteur hydrogéné fourni à l'ensemble d'injection en fonction du rapport entre le  $H_2S$  et le  $SO_2$  déterminé par le dispositif de détection susmentionné. Le contrôleur de débit permet avantageusement de réguler les débits fournis à l'ensemble d'injection et en particulier le débit de gaz réducteur hydrogéné fourni à l'ensemble d'injection de manière à ce que le rapport  $H_2S/SO_2$  détecté est de 1,9 à 2,1, de préférence 2,0.

L'invention permet de mieux maîtriser les réactions de la réduction thermique en découplant au moins partiellement (a) le dégagement de la chaleur nécessaire pour la réduction thermique et (b) le mélange du gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre avec le gaz réducteur hydrogéné. Ceci permet également de réduire la formation des suies.

En effet, l'invention permet de créer une première zone de dégagement de chaleur produit par une flamme oxy-combustible (zone de combustion), qui peut notamment être proche de la stœchiométrie (voir ci-dessus), et une deuxième zone dans laquelle le gaz à traiter contenant du

5 SO<sub>2</sub> est mélangé avec les produits de combustion de la flamme oxy-combustible et avec le gaz réducteur hydrogéné et dans laquelle le SO<sub>2</sub> présent dans le gaz à traiter réagit avec le gaz réducteur avec formation entre autres de soufre élémentaire.

Il est à noter que la configuration d'injection du procédé suivant

10 l'invention et la structure de l'ensemble d'injection suivant l'invention présentent l'avantage de permettre un système particulièrement compact et facile à contrôler, par exemple avec l'ensemble des injections dans la zone de réaction d'un côté d'un réacteur de réduction thermique.

La présente invention et ses avantages seront mieux compris à la

15 lumière de l'exemple ci-après, référence étant faites aux figures 1 et 2 dans lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique en section longitudinale d'un ensemble d'injection suivant l'invention.
  - la figure 2 est une représentation schématique de l'utilisation de
- 20 l'ensemble d'injection suivant l'invention dans une installation pour la récupération de soufre d'un gaz à traiter.

L'ensemble d'injection 10 présente un axe longitudinal X-X. Il est composé au centre d'un brûleur central oxy-combustible 20 permettant la combustion stœchiométrique (ou non-stœchiométrique, voir ci-dessus) d'un

25 combustible gazeux, tel que le gaz naturel avec un oxydant riche en oxygène ( $\geq 50\%$ vol). Le brûleur central comporte un premier passage 21 situé au centre du brûleur et permettant le transport d'un combustible et plus particulièrement du méthane ou du gaz naturel vers une première buse d'injection 22.

30 Cette buse d'injection comporte une première ouverture d'injection centrale 22a entouré d'une couronne d'ouvertures d'injections 22b. Le brûleur central comporte également un deuxième passage 25 de section annulaire qui entoure le premier passage 21 et qui permet le transport d'un oxydant riche en oxygène et plus particulièrement de l'oxygène de pureté

industrielle (95% vol d'O<sub>2</sub>) vers une deuxième buse d'injection 26 qui entoure la première buse d'injection 22.

Dans l'exemple illustré, la direction d'injection des premières et deuxièmes buses d'injection est parallèle à l'axe longitudinal X-X.

- 5 Il peut toutefois être préférable d'utiliser des première et/ou deuxième buses 22, 26 telles que les directions d'injection des jets de combustible et d'oxydant injectés par lesdites buses 22, 26 dans la zone de réaction 1 soient divergentes par rapport à l'axe X-X (au sens d'injection desdits jets).

- 10 Le gaz à traiter contenant du SO<sub>2</sub> est amené vers la zone de réaction 1 par un injecteur périphérique 30 se terminant en une ouverture d'injection périphérique en forme de couronne. L'injecteur périphérique 30 comporte des ailettes de mise en rotation 31 du jet de gaz à traiter contenant du SO<sub>2</sub> avant son injection dans la zone de réaction 1.

- 15 Au travers de cet injecteur périphérique 30, des injecteurs supplémentaires 40 de gaz réducteur hydrogéné sont disposés de manière axisymétrique par rapport à l'axe longitudinal X-X.

Le tout est entouré d'un bloc réfractaire 50. Un tel bloc réfractaire facilite l'intégration de l'ensemble d'injection dans une des parois entourant la zone de réaction dans réacteur de réduction thermique.

- 20 Le mouvement tourbillonné (souvent désigné par le terme d'origine anglais « swirlé ») donné au jet du gaz à traiter contenant du SO<sub>2</sub> permet au moins en partie de diluer la zone de combustion, c'est-à-dire la flamme oxy-combustible 2 avec le gaz à traiter contenant du SO<sub>2</sub>, limitant ainsi la formation de suie par abaissement des pics de températures.

- 25 Cet effet souhaitable peut être renforcé en injectant le gaz à traiter avec une vitesse d'injection dont le composant parallèle à l'axe longitudinal (dit « composant longitudinal ») est inférieur ou égal au composant longitudinal de la vitesse de la flamme oxy-combustible.

- 30 Dans le cas illustré, un excès du combustible gazeux injecté par le brûleur central est injecté en tant que gaz réducteur hydrogéné à travers les injecteurs supplémentaires 40. La direction d'injection dudit gaz réducteur est parallèle à l'axe longitudinal X-X et sa vitesse d'injection (et donc le composant longitudinal de cette vitesse) est supérieure au composant longitudinal de la vitesse du gaz à traiter.

Ces deux éléments aident à maximiser la dilution du gaz réducteur avec le gaz à traiter contenant du  $\text{SO}_2$  en aval et autour de la zone de combustion, c'est-à-dire en aval et autour de la flamme oxy-combustible 2 et ainsi de limiter la concentration en combustible dans les zones de hautes

5 températures responsable de la formation de suie.

Comme indiqué ci-dessus, le gaz réducteur hydrogéné correspond à un excès de combustible. Le mélange entre le gaz à traiter contenant du  $\text{SO}_2$  et le gaz réducteur hydrogéné ne se faisant pas en amont, dans ou au moyen du brûleur central, la présente invention permet une grande

10 souplesse de fonctionnement sur le ratio entre, d'une part, le  $\text{SO}_2$  présent dans le gaz à traiter et d'autre part, le gaz réducteur et en particulier le hydrogène présent dans le gaz réducteur tout en assurant l'apport de chaleur nécessaire pour les réactions de réduction thermique  $\text{SO}_2$  et ceci même pour des débits variable du gaz à traiter et/ou pour des teneurs en  $\text{SO}_2$  variables

15 du gaz à traiter. Le ratio  $\text{SO}_2$ /hydrogène pilote le ratio  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  en sortie de la zone de réaction.

Comme illustré dans la figure 2, un ensemble d'injection 210 suivant l'invention peut être installé dans un réacteur de réduction thermique 200 ayant à l'intérieur une zone de réaction 201.

20 L'ensemble d'injection 210 est alimenté en gaz à traiter 5 contenant du  $\text{SO}_2$ , en oxydant riche en oxygène 6 et en gaz naturel 7. Une partie du gaz naturel fourni à l'ensemble d'injection 210 constitue le combustible fourni au brûleur central de l'ensemble d'injection 210 afin de générer la flamme oxy-combustible 202 et une autre partie du gaz naturel est fourni à l'ensemble

25 d'injection 210 en tant que gaz réducteur hydrogéné.

Comme décrit ci-dessus, il est, dans certains cas, également envisageable d'alimenter l'ensemble d'injection en vapeur d'eau, notamment quand la nature du gaz à traiter et/ou du combustible est susceptible de promouvoir la formation de suie.

30 L'ensemble d'injection 210, et plus particulièrement son brûleur central, est opéré de manière à maintenir la zone de réaction 201 à une température entre  $1300^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$  appropriée pour la réduction thermique du  $\text{SO}_2$ .

Le gaz traité 220 issu du réacteur 200, qui contient du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{H}_2\text{S}$ , est dirigé vers une chaudière de récupération d'énergie 250 dans laquelle de l'énergie thermique est récupérée du gaz traité 220, les gaz s'en trouve refroidi et le soufre élémentaire  $\text{S}_x$  obtenu par la réduction thermique dans le

5 réacteur 200 est récupéré.

En aval de la chaudière de récupération d'énergie 250, le gaz refroidi 230 est dirigé vers un réacteur catalytique du type Claus 260 pour la récupération de soufre élémentaire  $\text{S}_x$  par réaction du  $\text{SO}_2$  avec du  $\text{H}_2\text{S}$  présents dans le gaz traité refroidi 230 de manière à obtenir un gaz final 240,

10 en aval du réacteur Claus 260 qui est essentiellement libre de soufre.

Grâce à la présente invention, la production de suie dans le réacteur 200 de réduction thermique est très limitée ce qui prolonge fortement la longévité du catalyseur dans le réacteur Claus 260 et limite la consommation de gaz naturel et d'oxygène par unité de gaz à traiter (meilleure efficacité

15 grâce à l'absence de vapeur jouant le rôle de puits thermique)

Le procédé et l'ensemble d'injection suivant l'invention ont été testés dans une installation telle qu'illustrée dans la figure 2 sous différentes conditions.

#### Exemple

20 Un ensemble d'injection suivant l'invention était installé dans un réacteur cylindrique pour la réduction thermique de  $\text{SO}_2$ . L'ensemble d'injection utilisé était équipé d'un dispositif de mise en giration/rotation le flux de gaz contenant du  $\text{SO}_2$ /gaz à traiter injecté dans le réacteur au moyen de l'injecteur périphérique. Les multiples (au nombre de 8) injecteurs de gaz

25 réducteur, dits injecteurs supplémentaires, étaient répartis sur une circonférence dudit injecteur périphérique et leurs faces de sortie respectives étaient situées dans le même plan que l'ouverture d'injection de l'injecteur périphérique pour le gaz à traiter.

Le réacteur dans lequel l'ensemble d'injection était installé était

30 constitué de deux zones successives de volume et longueur équivalente et séparées par une restriction d'écoulement entre les deux zones successives. L'ensemble d'injection était monté à l'entrée de la première zone de réaction et en retrait par rapport au mur réfractaire interne du réacteur. Dans le cas du

présent exemple, ce retrait était d'une longueur approximativement équivalente au diamètre du bloc ouvré de l'ensemble d'injection.

Le brûleur central de l'ensemble d'injection et les injecteurs supplémentaires de gaz réducteur hydrogéné étaient alimentés par du gaz naturel (ci-après GN) de la composition suivante :

| Component       | Mol % |
|-----------------|-------|
| C1              | 91.93 |
| C2              | 3.54  |
| C3              | 1.98  |
| C4              | 0.52  |
| C5+             | 0     |
| N2              | 1.51  |
| CO <sub>2</sub> | 0.52  |

Tableau 1

L'oxygène alimentant le brûleur central de l'ensemble d'injection avait une pureté de 91%vol.

Le gaz à traiter consiste pour 99,9%vol de SO<sub>2</sub>.

Suite à l'allumage du brûleur et à la chauffe du réacteur, les débits de réactifs étaient réglés de la manière suivante:

Oxygène = 39,5 Nm<sup>3</sup>/h (à 91%vol de pureté)  
 GN vers le brûleur central (gaz combustible) = 17 Nm<sup>3</sup>/h  
 Gaz à traiter contenant du SO<sub>2</sub> = 122 Nm<sup>3</sup>/h préchauffé à 140°C  
 GN (Gaz réducteur hydrogéné vers les injecteurs supplémentaires) = 70 Nm<sup>3</sup>/h préchauffé à 50°C

La température dans les deux zones du réacteur était de l'ordre de 1150°C

Dans le réacteur, le SO<sub>2</sub> contenu dans le gaz à traiter était partiellement réduit en H<sub>2</sub>S et de faibles quantités d'autres sous-produits comme le COS et le CS<sub>2</sub>. Une autre partie du SO<sub>2</sub> était directement réduit en soufre élémentaire sous forme gazeuse.

Le flux de produits de réaction issu du réacteur passait ensuite par une chaudière de récupération d'énergie qui permet d'abaisser leur température et ainsi d'isoler le soufre élémentaire par condensation.

La composition (en % volumique) du flux gazeux à la sortie de la  
5 chaudière est donnée dans le tableau 2.

Ce flux était ensuite injecté dans un réacteur CLAUS classique pour faire réagir le  $\text{SO}_2$  avec le  $\text{H}_2\text{S}$  et afin de récupérer le reste de soufre sous forme élémentaire.

| $\text{O}_2$ | $\text{CO}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{H}_2$ | $\text{CH}_4$ | $\text{N}_2$ | $\text{SO}_2$ | $\text{H}_2\text{S}$ | $\text{COS}$ | $\text{CS}_2$ | Suie |
|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|--------------|---------------|----------------------|--------------|---------------|------|
| 0            | 34.3          | 10          | 3.7          | 0             | 29.2         | 7             | 9.94                 | 3.9          | 1.9           | NON  |

10

Dans ces conditions opératoires aucune suie n'a été mesurée ni suspectée, ni dans le réacteur de réduction thermique ni dans le réacteur Claus.

Il a ainsi été constaté que l'invention permet de manière surprenante  
15 la réduction thermique du  $\text{SO}_2$  présent dans un gaz à traiter avec une bonne qualité constant du soufre récupéré et essentiellement sans production de suies, même sans ajout de vapeur d'eau au gaz réducteur, et ceci en particulier grâce à la configuration spécifique d'injection utilisée.

On note également le taux de récupération de soufre élevé et la  
20 teneur faible en  $\text{COS}$  &  $\text{CS}_2$  dans le gaz à la sortie de la zone de réaction/du réacteur de réduction thermique ( $\text{COS} < 4\%$  &  $\text{CS}_2 < 2\%$  en volume).

## Revendications

1. Procédé d'injection pour réduction thermique de dioxyde de soufre dans une zone de réaction (1, 201), procédé dans lequel on injecte un oxydant gazeux (6) ayant une teneur en oxygène de 50%vol à 100%vol, un combustible gazeux (7), un gaz à traiter (5) contenant du dioxyde de soufre et un gaz réducteur hydrogéné (7) et dans lequel :

- on injecte l'oxydant (6) et le combustible (7) dans la zone de réaction (1, 201) de manière à générer une flamme oxy-combustible (2, 202) présentant un axe longitudinal X-X,
- on injecte le gaz à traiter (5) autour de la flamme oxy-combustible (2, 202) dans la zone de réaction (1, 201), et
- on injecte le gaz réducteur (7) dans le gaz à traiter (5) dans ou en amont de la zone de réaction (1, 201).

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins une partie de l'oxydant (6) est injectée autour du combustible (7).

3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le combustible (7) est injecté au moyen d'une multitude d'ouvertures d'injection de combustible (22a, 22b), au moins certaines desdites ouvertures d'injection de combustible (22b) étant positionnées sur un contour circulaire autour de l'axe longitudinal X-X.

4. Le procédé selon la revendication 3, dans lequel la multitude d'ouvertures d'injection de combustible comprend une ouverture d'injection de combustible (22a) au centre du contour circulaire.

5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le gaz à traiter (5) est injecté dans la zone de réaction (1, 201) avec un

mouvement de rotation autour de l'axe longitudinal X-X de la flamme oxy-combustible (2, 202).

6. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel on injecte le gaz à traiter (5) dans la zone de réaction (1, 201) à travers un passage du gaz à traiter (30) se terminant en une ouverture d'injection annulaire concentrique avec l'axe longitudinal X-X de la flamme oxy-combustible (2).

7. Le procédé selon la revendication 6, dans lequel on injecte le gaz réducteur (7) à travers une multitude de lances d'injection de gaz réducteur (40) disposées dans le passage du gaz à traiter (30), lesdites lances (40) se terminant à l'intérieur du passage du gaz à traiter (30) et/ou dans l'ouverture d'injection annulaire.

8. Le procédé selon la revendication 7, dans lequel lesdites lances (40) sont disposées de manière axisymétrique autour de l'axe longitudinal X-X de la flamme oxy-combustible (2).

9. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le gaz à traiter (5) est un gaz contenant du dioxyde de soufre issu d'une raffinerie de produits pétrochimiques ou d'un four de fusion pour minerais non-ferreux.

10. Ensemble d'injection comprenant :
- un brûleur central (20) pour l'injection d'un oxydant (6) et d'un combustible (7) dans une zone de réaction (1, 201), ledit brûleur (20) étant apte à générer une flamme présentant un axe longitudinal X-X par la combustion du combustible avec l'oxydant,
  - un injecteur périphérique (30) adapté pour l'injection d'un gaz à traiter (5) contenant du dioxyde de soufre autour de la flamme (2, 202) dans la zone de réaction (1, 201), et

- au moins un injecteur supplémentaire (40) débouchant dans ou situé dans l'injecteur périphérique (30) et adapté pour l'injection d'un gaz réducteur hydrogéné (7) à l'intérieur de l'injecteur périphérique (30) ou dans la zone de réaction (1, 201) en aval de l'injecteur périphérique (30) ;

dans lequel :

- le brûleur central (20) est relié à une source d'un oxydant (6) ayant une teneur en oxygène de 50%vol à 100%vol et à une source d'un combustible gazeux ;

- l'injecteur périphérique (30) est relié à une source d'un gaz à traiter (5) contenant du dioxyde de soufre ; et

- le au moins un injecteur supplémentaire (40) est relié à une source d'un gaz réducteur hydrogéné (7).

11. L'ensemble selon la revendication 10, dans lequel le brûleur central (20) comporte un injecteur d'oxydant (25) et un injecteur de combustible (21).

12. L'ensemble selon la revendication 11, dans lequel l'injecteur d'oxydant (25) entoure l'injecteur de combustible (21).

13. L'ensemble selon la revendication 10, dans lequel le brûleur central (20) comporte un premier injecteur d'oxydant, un injecteur de combustible entourant le premier injecteur d'oxydant et un deuxième injecteur d'oxydant entourant l'injecteur de combustible.

14. L'ensemble selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel l'injecteur périphérique (30) comporte un dispositif de giration (31) adapté pour la mise en rotation autour de l'axe longitudinal X-X dans la zone de réaction (1, 201) du gaz à traiter (5) injecté par ledit injecteur périphérique (30).

15. L'ensemble selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, comportant une multitude d'injecteurs supplémentaires (40) débouchant (i) à

l'intérieur de l'injecteur périphérique (30) et/ou (ii) avec l'injecteur périphérique (30) dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal X-X.

16. L'ensemble selon la revendication 15, dans lequel lesdits injecteurs supplémentaires (40) débouchent de manière axisymétrique autour de l'axe longitudinal X-X.

17. Installation pour la récupération de soufre d'un gaz à traiter contenant du dioxyde de soufre, l'installation comprenant :

- une chambre de réduction thermique (200) de dioxyde de soufre équipé d'un ensemble (210) suivant l'une quelconque des revendications 10 à 16 et comprenant une sortie de gaz traité (220), et
- un dispositif de refroidissement (250) pour le refroidissement du gaz traité (220) relié à la sortie de gaz traité (220) de la chambre de réduction (200), ledit dispositif de refroidissement (250) comportant une sortie de gaz refroidi (230) et une sortie de soufre pour l'évacuation de soufre condensé dans l'installation de refroidissement (250).

18. L'installation selon la revendication 17, comportant un réacteur Claus (260) pour la désulfurisation de gaz refroidi (230) issu du dispositif de refroidissement (250) et pour la récupération du soufre ainsi obtenu, ledit réacteur Claus (260) étant relié à la sortie de gaz refroidi (230) dudit dispositif de refroidissement (250).

1/2

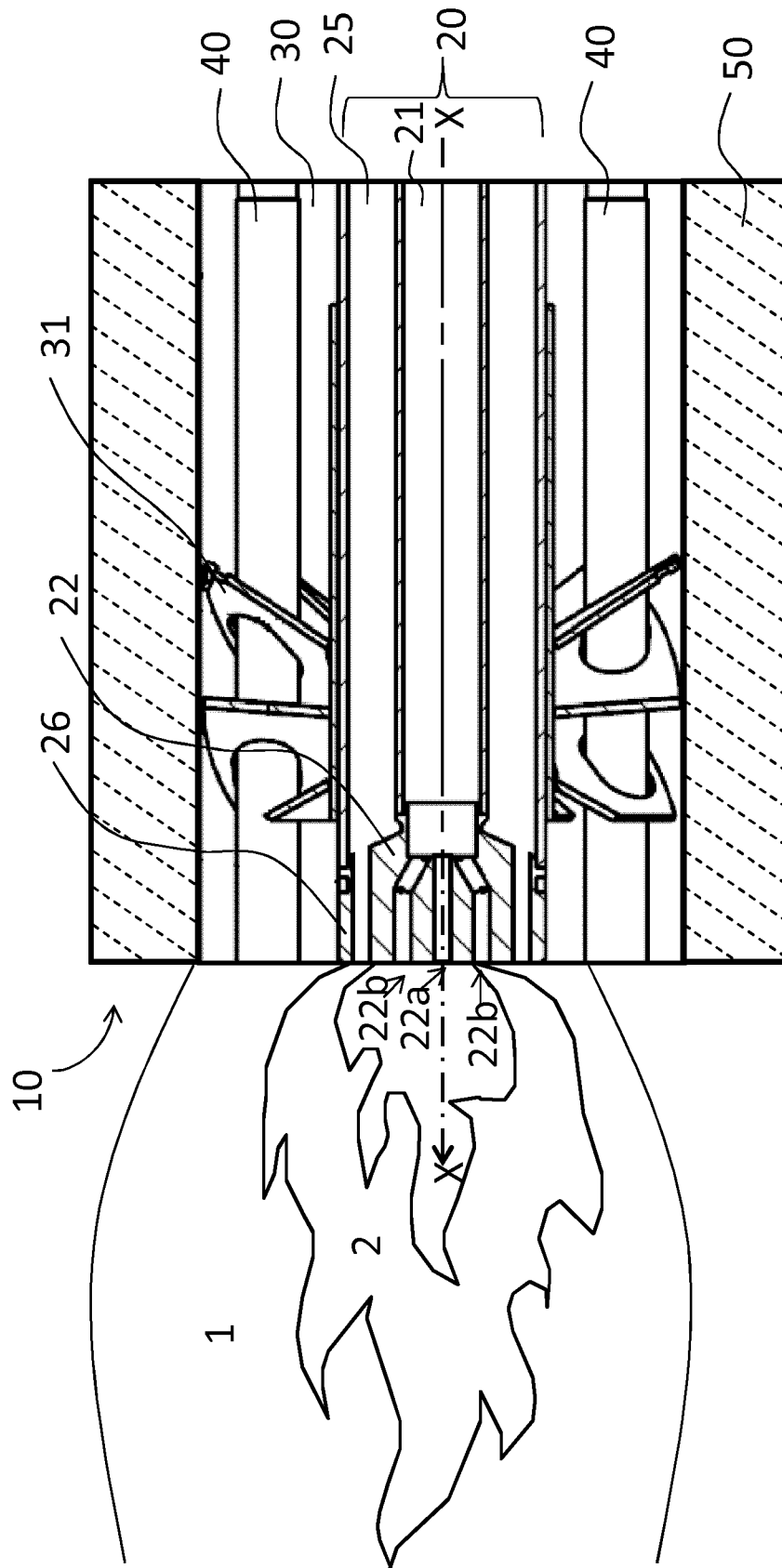


Figure 1

2/2

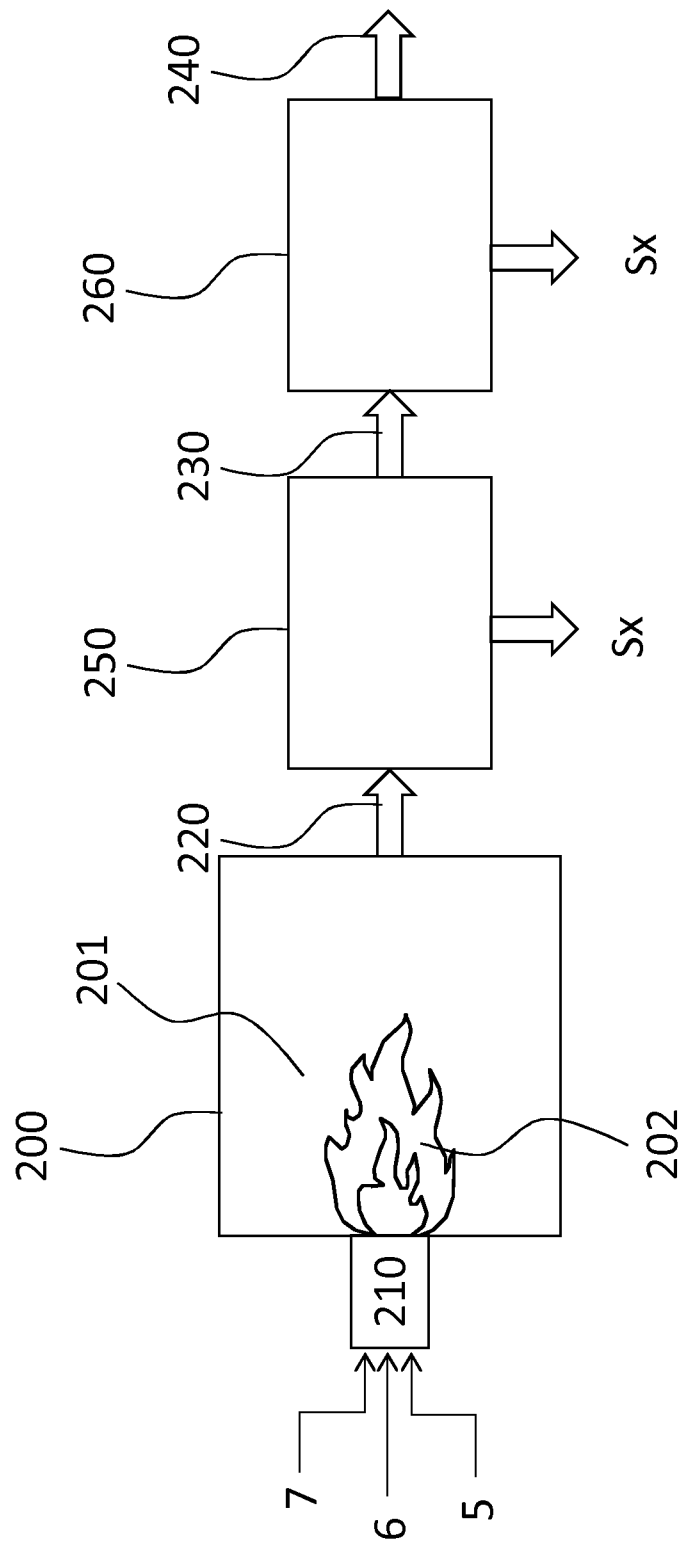


Figure 2

