

⑤④ PROCÉDE DE REDUCTION DES EMISSIONS DE SOUFRE D'UNE INSTALLATION DE SOUFRE.

⑫② Date de dépôt : 19.09.13.

⑫③ Priorité : 19.09.12 CN 2012103494998.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION — CN.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.03.14 Bulletin 14/12.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 15.10.21 Bulletin 21/41.

⑦② Inventeur(s) : LIU AIHUA, XU YONGCHANG, LI QINSHU, REN JIANBANG, LIU JIANLI et ZHANG YILING.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

⑦③ Titulaire(s) : CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION.

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦④ Mandataire(s) : GEVERS & ORES.



Procédé de réduction des émissions de soufre d'une installation de soufre

5

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine de la récupération du soufre, en particulier un procédé de réduction des émissions de soufre (par exemple le SO₂) d'une
10 installation de soufre.

Contextes

Avec le développement de la société, la pollution de l'environnement est devenue un facteur de restriction du développement économique et elle constitue un pan important de la
15 législation gouvernementale. Les émissions de soufre sont sévèrement limitées dans les pays développés. Par exemple, selon les réglementations de l'Agence de protection de l'environnement du gouvernement fédéral des États-Unis, les émissions de SO₂ dans les gaz brûlés des fours, les gaz de queue de soufre et les gaz brûlés de régénération de craquage catalytique dans le secteur de la raffinerie du pétrole sont limitées à 50 ppm (v), ce qui
20 équivaut à environ 143 mg/m³.

De nouvelles techniques pour le traitement des gaz de queue d'une unité de récupération du soufre Claus sont en cours de développement. Le document US 7311891 B2 divulgue un procédé de récupération du soufre à partir de gaz de queue de Claus par adsorption, le gaz de queue comprenant du SO₂ passe à travers un lit d'adsorption où le
25 SO₂ est adsorbé par un adsorbant. Le SO₂ est ensuite désadsorbé par purge avec un gaz inerte et le gaz désadsorbé comprenant du SO₂ est recyclé dans un appareil Claus pour une autre conversion.

Les principaux facteurs qui influencent la concentration des émissions de SO₂ des installations de soufre comprennent le gaz de queue purifié et le gaz perdu issu du
30 dégazage du soufre liquide.

La teneur totale en soufre dans le gaz de queue purifié est étroitement liée à l'aptitude à la purification du désulfurant et au taux de conversion du catalyseur d'hydrogénation du

gaz de queue de Claus (notamment la teneur en composé(s) organosoufré(s)). Le gaz de queue purifié comprend principalement du H_2S non adsorbé et un ou plusieurs composés organosoufrés, qui sont convertis en SO_2 par incinération dans un incinérateur, entraînant des émissions de SO_2 de 150-500 mg/m^3 . La teneur totale en soufre dans le gaz de queue purifié peut être sensiblement diminuée à l'aide d'un désulfurant à haut rendement. Par exemple, un composé désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company peut diminuer le H_2S dans le gaz de queue purifié à pas plus de 10 ppm (10-20 mg/m^3 d'émissions de SO_2).

Le dégazage du soufre liquide est une mesure importante pour la sécurité d'une installation de récupération de soufre. Généralement, le H_2S est présent dans le soufre produit par le procédé Claus en une quantité de 300-500 ppm (v). Sans le dégazage du soufre liquide, le polysulfure (H_2S_x) dissous dans le soufre liquide se décomposera pour produire du H_2S pendant le stockage, le transport et le traitement du soufre liquide et le H_2S produit sera libéré conjointement avec le H_2S dissous dans le soufre liquide. Lorsque le H_2S s'accumule jusqu'à une certaine concentration, il a une action toxique ou présente même un risque d'explosion. Dans un autre aspect, le soufre solide formé à partir du soufre non dégazé est fragile, produisant plus de particules fines et de poudre de soufre pendant le chargement, le déchargement et le transport.

Le principe de base du dégazage du soufre liquide est de libérer le H_2S dissous et de décomposer le polysulfure rapidement selon $H_2S_x \rightarrow H_2S + S_{x-1}$, et enfin d'éliminer le H_2S du soufre liquide. Le H_2S total dans le soufre liquide dégazé ne dépasse pas 0,001 % en poids. Généralement, le gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide est l'air, la vapeur, le gaz de queue de Claus ou l'azote. La vapeur peut facilement provoquer la corrosion des tuyaux et des équipements. Le H_2S contenu dans le gaz de queue de Claus s'équilibrera avec le H_2S libre dans le soufre liquide et ainsi le H_2S dans le soufre liquide ne pourrait pas être réduit à moins de 10 ppm. L'azote a une teneur faible en oxygène et ainsi n'est pas favorable pour l'oxydation des composés contenant du soufre. Donc, l'air est de préférence utilisé comme le gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide. Toutefois, la quantité de gaz à traiter sera augmentée en raison de l'utilisation d'une source de gaz externe, entraînant l'agrandissement des tuyaux et des équipements.

Actuellement, le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide est traité par incinération dans un incinérateur, le gaz perdu comprenant du H_2S , de la vapeur de soufre et similaires

étant introduit dans l'incinérateur directement et la substance contenant du soufre étant brûlée pour donner du SO_2 , entraînant des émissions de SO_2 de 150-200 mg/m^3 .

Il y a toujours un besoin en termes de procédés de réduction des émissions de soufre dans les gaz brûlés d'une installation de soufre.

5

Résumé de la présente invention

L'un des problèmes techniques à résoudre dans la présente invention est la réduction de la concentration des émissions de SO_2 d'une installation de soufre, dans lequel la teneur en émissions de SO_2 peut être diminuée à pas plus de 100 mg/m^3 environ, de préférence à pas plus de 80 mg/m^3 environ. Un procédé pour résoudre ce problème technique est fourni dans la présente invention, lequel procédé requiert un faible investissement, a un faible coût d'exploitation, respecte l'environnement et économise l'énergie.

Selon un aspect de la présente invention, un procédé de réduction des émissions de soufre ou de SO_2 d'une installation de soufre est fourni, dans lequel l'installation de soufre comprend une unité de réaction thermique, une unité de réaction catalytique et une unité de purification de gaz de queue, le procédé comprenant :

l'introduction d'un gaz acide contenant du H_2S dans l'unité de réaction thermique, la combustion du gaz acide contenant du H_2S pour produire du SO_2 et la conduite d'une réaction de Claus entre le H_2S et le SO_2 afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement, l'élément soufre étant introduit dans une cuve à soufre liquide pour obtenir du soufre liquide ;

l'introduction du gaz de traitement dans l'unité de réaction catalytique pour réaliser une conversion catalytique de Claus afin d'obtenir un élément soufre et un gaz de queue de Claus, l'élément soufre obtenu étant introduit dans la cuve à soufre liquide ; et

l'introduction du gaz de queue de Claus dans l'unité de purification de gaz de queue, le gaz de queue de Claus étant d'abord soumis à une hydrogénation pour produire un gaz de queue d'hydrogénation, et le gaz de queue d'hydrogénation qui comprend du H_2S étant ensuite refroidi et introduit dans une colonne d'absorption, le H_2S étant absorbé dans la colonne d'absorption pour fournir un gaz de queue purifié ;

caractérisé en ce que le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide est introduit dans l'unité de réaction catalytique, et/ou le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide est introduit dans l'unité de

purification de gaz de queue.

Un aspect de la présente invention concerne l'introduction de gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans l'unité de réaction catalytique, et/ou l'unité de purification de gaz de queue. L'introduction de gaz perdu dans l'incinérateur et l'évacuation après combustion sont ainsi évitées et les émissions de soufre sont réduites. Un autre aspect de la présente invention concerne une caractéristique ou amélioration dans laquelle une partie du gaz de queue purifié est utilisée comme gaz de stripage pour la cuve à soufre liquide, et ainsi l'utilisation d'air, d'azote ou de vapeur est omise. Selon un autre aspect de la présente invention, dans le procédé de la présente invention, une partie du gaz de queue purifié est utilisée comme gaz de stripage pour la cuve à soufre liquide, et le gaz perdu résultant issu du dégazage du soufre liquide est mélangé au gaz de queue de Claus et ensuite introduit dans un réacteur d'hydrogénation de l'unité de purification de gaz de queue. Ces caractéristiques ou améliorations selon la présente invention diminuent efficacement la concentration des émissions de SO_2 d'une installation de récupération de soufre.

La présente invention concerne en outre l'utilisation de gaz de queue purifié issu d'une installation de soufre comme gaz de stripage de dégazage du soufre liquide.

La présente invention comprend, mais sans s'y limiter, les modes de réalisation spécifiques suivants :

Item 1. Procédé de réduction des émissions de soufre d'une installation de soufre, dans lequel l'installation de soufre comprend une unité de réaction thermique, une unité de réaction catalytique et une unité de purification de gaz de queue, le procédé comprenant :

l'introduction d'un gaz acide contenant du H_2S dans l'unité de réaction thermique, la combustion du gaz acide contenant du H_2S pour produire du SO_2 et la conduite d'une réaction de Claus entre le H_2S et le SO_2 afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement, l'élément soufre étant introduit dans une cuve à soufre liquide pour obtenir du soufre liquide ;

l'introduction du gaz de traitement dans l'unité de réaction catalytique pour réaliser une conversion catalytique de Claus afin d'obtenir un élément soufre et un gaz de queue de Claus, l'élément soufre obtenu étant introduit dans la cuve à soufre liquide ; et

l'introduction du gaz de queue de Claus dans l'unité de purification de gaz de queue, le gaz de queue de Claus étant d'abord soumis à une hydrogénation pour produire un gaz

de queue d'hydrogénation, et le gaz de queue d'hydrogénation qui comprend du H_2S étant ensuite refroidi et introduit dans une colonne d'absorption, le H_2S étant absorbé dans la colonne d'absorption pour fournir un gaz de queue purifié ;

caractérisé en ce que le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide est introduit dans l'unité de réaction catalytique, et/ou le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide est introduit dans l'unité de purification de gaz de queue.

Item 2. Procédé selon l'item 1, caractérisé en ce qu'une partie du gaz de queue purifié est introduite dans la cuve à soufre liquide comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide.

Item 3. Procédé selon l'item 1, caractérisé en ce qu'une partie du gaz de queue purifié est introduite dans la cuve à soufre liquide comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide, et le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide est introduit dans l'unité de purification de gaz de queue conjointement avec le gaz de queue de Claus.

Item 4. Procédé selon l'item 2 ou 3, caractérisé en ce que la quantité du gaz de queue purifié qui est introduite dans la cuve à soufre liquide est d'environ 300 à environ 1000 Nm^3/h .

Item 5. Procédé selon l'item 1, caractérisé en ce que la teneur en H_2S dans le gaz de queue purifié est inférieure à environ 50 ppm en volume.

Item 6. Procédé selon l'item 5, caractérisé en ce que la teneur en H_2S dans le gaz de queue purifié est inférieure à environ 10 ppm en volume.

Item 7. Procédé selon l'item 1 ou 5, caractérisé en ce que la colonne d'absorption a un désulfurant de telle sorte que la teneur en H_2S dans le gaz de queue purifié est inférieure à environ 50 ppm en volume à une température d'absorption d'environ 25 à environ 42 °C.

Item 8. Procédé selon l'item 7, caractérisé en ce que le désulfurant est le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

Item 9. Procédé selon l'item 1, caractérisé en ce que l'hydrogénation est conduite en présence d'un catalyseur d'hydrogénation résistant à l'oxygène, de préférence un catalyseur d'hydrogénation résistant à l'oxygène à basse température.

Item 10. Procédé selon l'item 9, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation permet à l'unité de purification de gaz de queue de recevoir un gaz qui comprend, en volume, du H_2S d'environ 0,1 à environ 5 %, du SO_2 d'environ 0 à environ 1,5 % ; et un ou

plusieurs composés organosoufrés d'environ 0 à environ 0,5 % ; et permet une conversion par hydrogénation et hydrolyse d'au moins environ 99,9 %.

Item 11. Procédé selon l'item 9 ou 10, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation est le LSH-03 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd.

5 Item 12. Procédé selon l'item 1, caractérisé en ce que la colonne d'absorption est raccordée à une colonne de régénération et le gaz acide régénéré est envoyé à l'unité de réaction thermique.

Item 13. Utilisation d'un gaz de queue purifié issu d'une installation de soufre comme gaz de stripage de dégazage du soufre liquide.

10

Brève description des dessins

La figure 1 montre un schéma des opérations selon un mode de réalisation d'un procédé de la présente invention ;

15 La figure 2 montre un schéma des opérations selon un autre mode de réalisation d'un procédé de la présente invention ;

La figure 3 montre un schéma des opérations selon encore un autre mode de réalisation d'un procédé de la présente invention ;

La figure 4 et la figure 5 montrent des schémas des opérations selon deux procédés de l'art antérieur.

20 Sur les figures :

1-gaz acide ; 2-four de réaction ; 3-premier convertisseur ; 4-deuxième convertisseur ; 5-gaz de queue de Claus ; 6-réacteur d'hydrogénation ; 7-colonne de refroidissement ; 8-colonne d'absorption ; 9-gaz de queue purifié ; 10-gaz perdu du dégazage du soufre liquide ; 11-cuve à soufre liquide ; 12-incinérateur ; 13-colonne de régénération ; 14-gaz acide régénéré ;
25 15-solution d'amine pauvre ; 16-air ou azote ; 17-préchauffeur ; 18-vapeur ; 19-éjecteur de vapeur ; 20-gaz de queue issu du four de réaction (gaz de traitement) ; 21-gaz de queue issu du premier convertisseur.

Modes de réalisation permettant de réaliser la présente invention

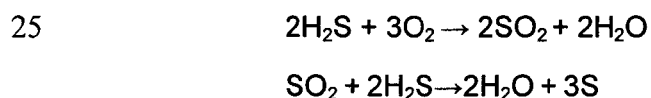
30 La présente invention est une amélioration du procédé Claus de récupération de soufre et en conséquence le procédé ou l'appareil selon la présente invention est identique ou similaire au procédé ou à l'appareil Claus conventionnel, à l'exception d'une ou

plusieurs modifications ou améliorations apportées selon la présente invention.

Dans le procédé selon la présente invention, ladite installation de soufre, similaire ou identique à une installation de récupération de soufre Claus connue dans l'art antérieur, comprend également une unité de réaction thermique (correspondant à la section de
5 réaction thermique), une unité de réaction catalytique (correspondant à la section de réaction catalytique) et une unité de purification de gaz de queue (correspondant à la section de purification de gaz de queue).

Dans le procédé selon la présente invention, le gaz acide contenant du H₂S est introduit dans l'unité de réaction thermique ou la section de réaction thermique. Le gaz acide provient
10 généralement de l'unité de désulfuration en amont dans l'industrie chimique de la raffinerie du pétrole, des installations de purification du gaz naturel ou du charbon. La concentration en H₂S dans le gaz acide varie en fonction des sources. Le gaz acide issu de la raffinerie du pétrole a une forte concentration en H₂S, et la concentration en H₂S est généralement d'au moins 70 % en volume. La concentration en H₂S dans les autres gaz acides est inférieure,
15 mais n'est généralement pas inférieure à 20 % en volume.

Dans l'unité de réaction thermique, le gaz acide contenant du H₂S est brûlé en présence d'air, par exemple dans un four de réaction. Selon un mode de réalisation, la température de combustion est d'environ 900 à environ 1400 °C. Pendant la combustion, le H₂S est converti en SO₂ ; et selon un mode de réalisation, environ un tiers du H₂S est
20 converti en SO₂. Le SO₂ produit est ensuite soumis à une réaction de Claus avec le H₂S, par exemple dans un réacteur Claus. Enfin, un élément soufre et un gaz de traitement sont obtenus, le gaz de traitement comprenant du H₂S, du SO₂, du COS, du CS₂ et ainsi de suite. Généralement, les réactions associées dans l'unité de réaction thermique comprennent principalement :

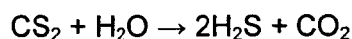
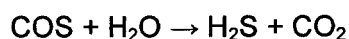
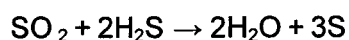


Une fois la section de réaction thermique conduite dans l'unité de réaction thermique, l'élément soufre et le gaz de traitement sont obtenus, l'élément soufre étant introduit dans une cuve à soufre liquide pour donner du soufre liquide.

30 L'unité de réaction thermique et la procédure de réaction thermique conduite dans l'unité de réaction thermique (dont le four de réaction, le réacteur Claus, la cuve à soufre liquide et ainsi de suite) sont bien connues dans l'art. Dans le procédé selon la présente

invention, ces unités de réaction thermique et ces procédures de réaction thermique connues dans l'art peuvent être utilisées, à condition que les effets techniques avantageux de la présente invention ne soient pas altérés.

Dans le procédé selon la présente invention, le gaz de traitement obtenu dans l'unité de réaction thermique ou la procédure de réaction thermique est envoyé à l'unité de réaction catalytique ou la section de réaction catalytique. L'unité de réaction catalytique comprend au moins un convertisseur, de préférence l'unité de réaction catalytique comprend un premier convertisseur et un deuxième convertisseur en série. Selon un mode de réalisation, un catalyseur Claus est installé dans le ou les convertisseurs. Le catalyseur Claus est bien connu dans l'art, et tout catalyseur Claus approprié peut être utilisé, par exemple un catalyseur à l'oxyde d'aluminium, un catalyseur au dioxyde de titane et ainsi de suite. Selon un mode de réalisation de la présente invention, le premier convertisseur peut être exploité dans les conditions suivantes : température d'environ 260 – environ 350 °C, et vitesse spatiale d'environ 400 – environ 1600 h⁻¹. Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, le deuxième convertisseur peut être exploité dans les conditions suivantes : température d'environ 200 – environ 260 °C, et vitesse spatiale d'environ 400 – environ 1600 h⁻¹. Dans l'unité de réaction catalytique, le gaz de traitement est soumis à une conversion catalytique de Claus afin de donner un élément soufre et un gaz de queue de Claus. L'élément soufre est condensé et introduit dans la cuve à soufre liquide. Le gaz de queue de Claus résultant comprend du H₂S, du SO₂ et des composés soufrés tels que le COS, le CS₂ et similaires. Généralement, les réactions associées dans l'unité de réaction catalytique comprennent principalement :



L'unité de réaction catalytique et la procédure de réaction catalytique correspondante sont bien connues dans l'art. Dans le procédé selon la présente invention, ces unités de réaction catalytique et les procédures de réaction catalytique correspondantes connues dans l'art peuvent être utilisées directement, à condition que les effets avantageux de la présente invention ne soient pas altérés.

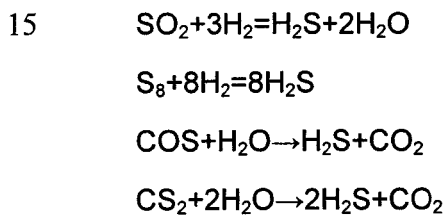
Dans le procédé selon la présente invention, le gaz de queue de Claus obtenu dans l'unité de réaction catalytique ou la procédure de réaction catalytique est envoyé à l'unité

de purification de gaz de queue. L'unité de purification de gaz de queue peut comprendre un réacteur d'hydrogénation et une colonne d'absorption.

Dans le procédé selon la présente invention, le gaz de queue de Claus envoyé à l'unité de purification de gaz de queue est d'abord introduit dans le réacteur d'hydrogénation pour

5 réaliser l'hydrogénation.

Selon un mode de réalisation, le gaz de queue de Claus est chauffé à environ 200 - environ 300 °C et ensuite introduit dans le réacteur d'hydrogénation. Ce réacteur d'hydrogénation comprend un catalyseur d'hydrogénation. Selon un mode de réalisation, le catalyseur d'hydrogénation comprend du Co et/ou du Mo comme composant actif et de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde d'aluminium/dioxyde de titane comme support. Sous l'action du catalyseur d'hydrogénation, l'élément soufre, le SO₂ et ainsi de suite contenus dans le gaz de queue de Claus sont hydrogénés en H₂S, et le COS, le CS₂ et ainsi de suite sont hydrogénés en H₂S. Par exemple, les réactions peuvent être illustrées comme suit :



Le gaz de queue d'hydrogénation est obtenu par hydrogénation. Le réacteur d'hydrogénation, le catalyseur d'hydrogénation et les réactions apparentées sont connus dans l'art. Dans le procédé selon la présente invention, les réacteurs d'hydrogénation et les catalyseurs d'hydrogénation connus dans l'art peuvent être utilisés, à condition que les effets techniques avantageux de la présente invention ne soient pas altérés.

Le gaz de queue d'hydrogénation est ensuite refroidi et envoyé dans la colonne d'absorption. Selon un mode de réalisation, le gaz de queue d'hydrogénation est refroidi à environ 25 – environ 42 °C. Selon un mode de réalisation préféré, le gaz de queue d'hydrogénation contenant du H₂S est refroidi par refroidissement rapide (trempe), par exemple à travers une colonne de refroidissement. Par exemple, le gaz de queue d'hydrogénation est mis en contact avec une eau de refroidissement afin d'être refroidi.

30 Selon un mode de réalisation, le gaz de queue d'hydrogénation contenant du H₂S est refroidi à environ 25 – environ 42 °C à travers une colonne de refroidissement.

Le gaz de queue d'hydrogénation refroidi est ensuite introduit dans la colonne

d'absorption. Dans la colonne d'absorption, le H_2S est absorbé afin de fournir le gaz de queue purifié ayant une teneur réduite en H_2S . Selon un mode de réalisation de la présente invention, la colonne d'absorption est une colonne d'absorption à solution d'amine dans laquelle le H_2S est absorbé par la solution d'amine. Par exemple, l'amine peut être la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA). Selon un mode de réalisation préféré, la colonne d'absorption est une colonne d'absorption à solution d'amine avec un désulfurant à haut rendement. Par exemple, le désulfurant à haut rendement peut être le HS 103 de The Dow Chemical Company. Selon un mode de réalisation de la présente invention, le désulfurant permet une teneur en H_2S (en volume) dans le gaz de queue purifié inférieure à environ 50 ppm, de préférence inférieure à environ 10 ppm.

La colonne d'absorption peut être raccordée à une colonne de régénération et le gaz acide régénéré peut être recyclé vers l'unité de réaction thermique pour poursuivre la récupération de l'élément soufre.

Dans le procédé selon la présente invention, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être introduit dans l'unité de réaction catalytique et/ou l'unité de purification de gaz de queue. Par exemple, le gaz perdu résultant du dégazage du soufre liquide est expulsé, par exemple à travers un éjecteur, et ensuite introduit dans l'unité de réaction catalytique et/ou l'unité de purification de gaz de queue.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être introduit dans l'unité de réaction catalytique. Par exemple, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être introduit dans l'unité de réaction catalytique soit dans la position de départ soit dans une position intermédiaire de l'unité de réaction catalytique. Dans le cas où l'unité de réaction catalytique comprend plus d'un convertisseur, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être introduit dans le premier convertisseur conjointement avec le gaz de traitement issu de l'unité de réaction thermique (c'est-à-dire l'introduction dans la position de départ), ou le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être introduit dans le convertisseur suivant conjointement avec le produit gazeux issu du convertisseur qui précède (c'est-à-dire l'introduction dans la position intermédiaire). Les convertisseurs et les réactions qui y sont conduites sont décrits de manière détaillée ci-dessus.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être introduit dans l'unité de purification de gaz de queue conjointement avec le gaz de queue de Claus. Par exemple, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide

et le gaz de queue de Claus peuvent être introduits ensemble dans le réacteur d'hydrogénation de l'unité de purification de gaz de queue. Par exemple, le gaz mixte du gaz perdu du dégazage du soufre liquide et du gaz de queue de Claus peut être chauffé à environ 200 – environ 300 °C et ensuite introduit dans le réacteur d'hydrogénation. Le

5 réacteur d'hydrogénation et les réactions qui y sont conduites sont décrits de manière détaillée ci-dessus.

Selon la présente invention, l'introduction directe du gaz perdu de dégazage du soufre liquide dans l'incinérateur et l'évacuation après la combustion sont évitées, réduisant ainsi les émissions de soufre.

10 Selon un mode de réalisation de la présente invention, dans le procédé de la présente invention, une partie du gaz de queue purifié issu de l'unité de purification de gaz de queue peut être utilisée comme gaz de stripage de la cuve à soufre liquide ; à savoir, cette partie du gaz de queue purifié est utilisée pour dégazer le soufre liquide. L'air, la vapeur ou l'azote utilisé comme gaz de stripage est ainsi omis. À titre d'exemple, environ 300 à

15 environ 1000 Nm³/h de gaz de queue purifié sont introduits dans la cuve à soufre liquide comme gaz de stripage. Selon un mode de réalisation, le soufre liquide est dégazé par bullage du gaz de queue purifié. Considérant l'équilibre entre le H₂S contenu dans le gaz de queue purifié (comme gaz de stripage) et le H₂S libre dans le soufre liquide, la concentration en H₂S dans le gaz de queue purifié est de préférence inférieure à environ

20 50 ppm (v), plus préférentiellement inférieure à environ 10 ppm (v).

Pendant le dégazage, le H₂S dans le soufre liquide est enlevé. De préférence, la quantité de H₂S dissoute dans le soufre liquide est réduite à pas plus d'environ 10 ppm (en poids) une fois dégazée. Généralement, le gaz perdu résultant du dégazage du soufre liquide comprend du H₂S et de la vapeur de soufre.

25 Selon un mode de réalisation du procédé de la présente invention, une partie du gaz de queue purifié peut être utilisée comme gaz de stripage du soufre liquide, et le gaz perdu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide peut être introduit dans l'unité de réaction catalytique et/ou l'unité de purification de gaz de queue, de préférence le gaz perdu du dégazage du soufre liquide et le gaz de queue de Claus sont mélangés et

30 ensuite introduits dans le réacteur d'hydrogénation de l'unité de purification de gaz de queue.

Selon un mode de réalisation, dans le procédé de la présente invention, tout le gaz de

queue purifié ou le gaz de queue purifié résiduel est introduit dans un incinérateur, brûlé et évacué.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de la présente invention, le catalyseur d'hydrogénation dans le réacteur d'hydrogénation est un catalyseur d'hydrogénation à activité élevée résistant à l'oxygène à basse température. Ce catalyseur a simultanément les fonctions suivantes : désoxygénation, hydrolyse des composés organosoufrés, hydrogénation du SO_2 et du S et similaires, de telle sorte que les substances contenant du soufre autres que le H_2S peuvent être hydrogénées ou hydrolysées en l'espace d'environ 3 secondes en H_2S , ce qui empêche la pénétration du soufre. Le catalyseur d'hydrogénation à activité élevée résistant à l'oxygène à basse température permet à l'unité de purification de gaz de queue (c'est-à-dire le réacteur d'hydrogénation) de recevoir un tel gaz qui comprend, en volume, du H_2S d'environ 0,1 à environ 5 %, du SO_2 d'environ 0 à environ 1,5 % et un ou plusieurs composés organosoufrés d'environ 0 à environ 0,5 %, et permet une conversion d'au moins environ 99,9 %. À titre d'exemple, le catalyseur d'hydrogénation comprend, sur la base du poids du catalyseur, environ 0,5 ~ environ 3 % d'oxyde de nickel (composant actif), environ 1 ~ environ 4 % d'oxyde de cobalt (composant actif), environ 8 % ~ environ 20 % d'oxyde molybdène ou d'oxyde de tungstène (composant actif) ; environ 1 ~ environ 5 % d'un ou plusieurs sulfates ferreux, nitrates ferriques et sulfates ferriques (désoxydant) ; environ 10 % ~ environ 40 % de TiO_2 , et le reste en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par exemple, le catalyseur d'hydrogénation à activité élevée LSH-03 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd peut être utilisé.

On pense que le catalyseur d'hydrogénation à activité élevée résistant à l'oxygène à basse température présente une excellente activité d'hydrolyse des composés organosoufrés et d'hydrogénation du SO_2 à basse température et, en raison de l'incorporation d'un désoxydant pendant la préparation, qu'il peut éliminer l'oxygène dans le gaz contenant du soufre afin d'empêcher l'endommagement du catalyseur ainsi que des unités suivantes par l'oxygène. Par contraste, les catalyseurs d'hydrogénation de gaz de queue conventionnels ne possèdent pas de fonction de désoxydation et, si de l'oxygène est contenu dans le gaz à traiter, le ou les composants actifs dans le catalyseur seront convertis de sulfure en oxyde, entraînant l'inactivation du catalyseur. Dans le cas de l'introduction d'un gaz perdu du dégazage du soufre liquide dans l'unité de purification de gaz de queue, ce gaz perdu inactivera les catalyseurs d'hydrogénation conventionnels puisque le gaz perdu comprend par

nature une certaine quantité d'oxygène.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le désulfurant utilisé dans la colonne d'absorption est le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company (un produit désulfurant formulé). Selon un mode de réalisation, dans le procédé de la présente invention, le gaz de queue purifié a une teneur en H_2S (en volume) inférieure à environ 50 ppm, de préférence inférieure à environ 10 ppm, à une température d'absorption d'environ 25 – environ 42 °C, dans les conditions de l'hydrogénation du gaz de queue ne comprenant pas plus d'environ 5 % (v/v) de H_2S et le rapport gaz-liquide (v/v) ne dépassant pas 500.

10 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le procédé selon la présente invention comprend :

la combustion d'un gaz acide contenant environ 50 – environ 100 % en volume de H_2S dans un four de réaction d'une unité de réaction thermique à une température de combustion d'environ 900 – environ 1400 °C de telle sorte qu'environ un tiers du H_2S est converti en SO_2 et la conduite d'une réaction de Claus entre le H_2S et le SO_2 , afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement comprenant du H_2S , du SO_2 , du COS et du CS_2 ; l'élément soufre étant envoyé à la cuve à soufre liquide, et le gaz de traitement comprenant, en volume, environ 1 - environ 8 % de H_2S , environ 0,5 - environ 4 % de SO_2 , environ 0 - environ 2 % de composés organosoufrés ;

20 l'introduction du gaz de traitement dans le premier convertisseur d'une unité de réaction catalytique (conditions de réaction de température d'environ 260 – environ 350 °C et vitesse spatiale d'environ 400 – environ 1600 h^{-1}), et ensuite dans le deuxième convertisseur (conditions de réaction de température d'environ 200 – environ 260 °C et vitesse spatiale d'environ 400 – environ 1600 h^{-1}), la conversion catalytique de Claus étant conduite dans les convertisseurs afin de donner un élément soufre et un gaz de queue de Claus ; l'élément soufre étant envoyé à la cuve à soufre liquide et le gaz de queue de Claus comprenant, en volume, environ 0,1 - environ 5 % de H_2S , environ 0 - environ 1,5 % de SO_2 , environ 0- environ 0,5 % de composés organosoufrés ;

le chauffage du gaz de queue de Claus à environ 200 – 300 °C et son introduction dans le réacteur d'hydrogénation d'une unité de purification de gaz de queue dans laquelle les composés contenant du soufre sont convertis en H_2S pour fournir le gaz de queue d'hydrogénation, le catalyseur d'hydrogénation à activité élevée LSH-03 étant installé dans

le réacteur d'hydrogénation ; le refroidissement du gaz de queue d'hydrogénation à travers une colonne de refroidissement à environ 25 – environ 42 °C et ensuite son introduction dans une colonne d'absorption à solution d'amine ; le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company étant installé dans la colonne d'absorption à solution d'amine, dans laquelle le H₂S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation est absorbé par la solution d'amine de telle sorte que la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié est réduite à moins d'environ 10 ppm en volume ;

l'introduction d'une partie du gaz de queue purifié (environ 300 - environ 1000 Nm³/h) dans la cuve à soufre liquide comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide, le mélange du gaz perdu résultant du dégazage du soufre liquide avec le gaz de queue de Claus et l'introduction du gaz mélangé dans le réacteur d'hydrogénation pour le soumettre à un traitement d'hydrogénation conjointement avec le gaz de queue de Claus ; l'introduction du gaz de queue purifié résiduel dans un incinérateur dans lequel il est brûlé et ensuite évacué ; les émissions de SO₂ de l'incinérateur étant réduites à moins d'environ 100 mg/m³ ; l'introduction de la solution d'amine contenant du H₂S dans une colonne de régénération pour régénérer la solution d'amine et pour fournir un gaz acide régénéré comprenant environ 20 - environ 60 % v/v de H₂S, le gaz acide régénéré étant recyclé vers l'unité de réaction thermique pour poursuivre la récupération de l'élément soufre.

Le procédé selon la présente invention peut réduire efficacement la concentration des émissions de SO₂ des installations de récupération de soufre, et le H₂S dans le gaz de queue purifié peut même être éliminé à pas plus d'environ 10 ppm (v). Le gaz de queue purifié, lorsqu'il est utilisé dans du dégazage du soufre liquide, peut réduire le H₂S dans le soufre liquide à pas plus d'environ 10 ppm (en poids). Dans la présente invention, la concentration des émissions de SO₂ dans les gaz brûlés des installations de soufre peut être réduite à pas plus d'environ 100 mg/m³. L'installation de soufre dans le procédé selon la présente invention nécessite un faible investissement et a un faible coût d'exploitation. Puisqu'un gaz interne est utilisé dans le dégazage du soufre liquide dans le procédé de la présente invention, l'utilisation d'un gaz externe tel que l'air, l'azote et la vapeur peut être omise, entraînant une réduction de la quantité de gaz traité et une réduction des dimensions des tuyaux et des équipements.

Ci-après, le procédé selon la présente invention est décrit en référence à la figure 1.

Dans le procédé selon la figure 1 de la présente invention, un gaz acide (1)

comprenant du H_2S est envoyé au four de réaction (2) de l'unité de réaction thermique (correspondant à la section de réaction thermique). Le gaz acide (1) est partiellement brûlé dans le four de réaction (2) pour donner du SO_2 et une réaction de Claus est conduite entre le H_2S et le SO_2 , résultant en un élément soufre et un gaz de traitement (20).

- 5 L'élément soufre est envoyé à la cuve à soufre liquide (11) pour donner du soufre liquide. Le gaz de traitement (20) est envoyé au premier convertisseur (3) et ensuite au deuxième convertisseur (4) de l'unité de réaction catalytique (correspondant à la section de réaction catalytique), l'élément soufre et le gaz de queue de Claus (5) étant obtenus après conversion catalytique de Claus. L'élément soufre est envoyé à la cuve à soufre liquide
- 10 (11). Le gaz de queue de Claus (5) est introduit dans l'unité de purification de gaz de queue (correspondant à la section de purification de gaz de queue).

- Le gaz de queue de Claus (5) est d'abord hydrogéné dans le réacteur d'hydrogénation (6) de l'unité de purification de gaz de queue pour fournir le gaz de queue d'hydrogénation. Le gaz de queue d'hydrogénation est ensuite refroidi dans la colonne de refroidissement
- 15 (7), et enfin introduit dans la colonne d'absorption (8). Dans la colonne d'absorption (8), le H_2S dans le gaz de queue d'hydrogénation est absorbé afin de fournir le gaz de queue purifié (9). Une partie du gaz de queue purifié (9) est introduite dans la cuve à soufre liquide (11) comme gaz de stripage du dégazage du soufre liquide. Le gaz perdu (10) résultant du dégazage du soufre liquide est mélangé au gaz de queue de Claus (5) et
- 20 introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6). Le gaz de queue purifié résiduel est introduit dans l'incinérateur (12), brûlé et évacué. La solution d'amine avec le H_2S absorbé (solution riche en amine) est introduite dans la colonne de régénération (13) pour régénération et le gaz acide régénéré contenant du H_2S résultant (14) est mélangé au gaz acide (1) et introduit dans le four de réaction (2).

- 25 Dans le procédé illustré sur la figure 2, le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide est mélangé au gaz de traitement (20) et introduit dans le premier convertisseur (3). Dans le procédé illustré sur la figure 3, le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide est mélangé au gaz de queue (21) du premier convertisseur (3) et introduit dans le deuxième convertisseur (4).

- 30 Dans le procédé illustré sur la figure 4, le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide est introduit dans l'incinérateur (12).

Dans le procédé illustré sur la figure 5, le gaz perdu (10) du dégazage du soufre

liquide est d'abord introduit dans l'éjecteur de vapeur (19) pour pressurisation, puis mélangé au gaz acide (1), préchauffé et introduit dans le four de réaction (2).

Ci-après, la présente invention est illustrée à titre d'exemple.

Exemple 1

5 La procédure de cet exemple était comme illustrée à la figure 1. Cette procédure comprenait une section de réaction thermique, une section de réaction catalytique et une section de purification de gaz de queue.

Dans la section de réaction thermique, du gaz acide (1) comprenant 90 % (v/v) de H_2S a été partiellement brûlé dans le four de réaction (2), environ un tiers du H_2S ayant été converti
10 en SO_2 . A 1250 °C, le H_2S a réagi avec le SO_2 selon la réaction de Claus afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement (20), l'élément soufre ayant été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) pour obtenir du soufre liquide. Ce gaz de traitement (20) comprenait, en volume, 6 % de H_2S , 2,5 % de SO_2 , 0,5 % de composés organosoufrés.

Le gaz de traitement (20) a été introduit dans le premier convertisseur (3) (conditions
15 d'exploitation : 300 °C, vitesse spatiale 800 h^{-1}) puis dans le deuxième convertisseur (4) (conditions d'exploitation : 250 °C, vitesse spatiale : 800 h^{-1}) de la section de réaction catalytique. Après la conversion catalytique de Claus (en présence d'un catalyseur Claus à base d'oxyde d'aluminium LS-300 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd), un élément soufre et un gaz de queue de Claus (5) ont été obtenus. L'élément soufre a été
20 envoyé à la cuve à soufre liquide (11) et le gaz de queue de Claus (5) a été introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6) (température d'entrée 220 °C) de la section de purification de gaz de queue. Ce gaz de queue de Claus comprenait, en volume, 3 % de H_2S , 1,5 % de SO_2 , 0,1 % de composés organosoufrés.

Dans le réacteur d'hydrogénation (6), en présence du catalyseur d'hydrogénation LSH-03,
25 les composés contenant du soufre dans le gaz de queue de Claus ont été hydrogénés en H_2S (conditions de réaction : 240 °C, vitesse spatiale 1000 h^{-1}) afin de fournir un gaz de queue d'hydrogénation. Le gaz de queue d'hydrogénation a été refroidi à 40 °C à travers la colonne de refroidissement (7) et introduit dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8). Le H_2S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation a été absorbé par la solution d'amine
30 (température en haut de la colonne : 38 °C, rapport gaz-liquide (v/v) 120 :1) et la teneur en H_2S dans le gaz de queue purifié (9) a été réduite à 9 ppm (v). 500 Nm^3/h du gaz de queue purifié (9) ont été introduits dans la cuve à soufre liquide (11) comme gaz de stripage pour

dégazer le soufre liquide par bullage. Le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide a été expulsé à travers un éjecteur, mélangé au gaz de queue de Claus (5) et introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6), dans lequel il a été hydrogéné conjointement avec le gaz de queue de Claus (les conditions de réaction ont été décrites ci-dessus). Le reste du gaz de queue purifié a été introduit dans l'incinérateur (12), brûlé et libéré. La solution d'amine contenant du H_2S (solution riche en amine) a été envoyée à la colonne de régénération (13) pour régénérer la solution d'amine et fournir un gaz acide régénéré (14) comprenant 50 % v/v de H_2S , le gaz acide régénéré (14) ayant été recyclé vers la section de réaction thermique et mélangé au gaz acide (1) pour poursuivre la récupération de l'élément soufre.

10 Dans cet exemple, un gaz externe n'a pas été nécessaire dans le dégazage du soufre liquide, et le soufre et les composés contenant du soufre dans le gaz perdu du dégazage du soufre liquide ont été récupérés. La concentration des émissions de SO_2 était de 78 mg/m^3 dans les gaz brûlés finaux de l'installation de soufre.

Le désulfurant utilisé dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8) était le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

Exemple 2

La procédure de cet exemple était comme illustré à la figure 1. Cette procédure comprenait une section de réaction thermique, une section de réaction catalytique et une section de purification de gaz de queue.

20 Dans la section de réaction thermique, du gaz acide (1) comprenant 75 % (v/v) de H_2S a été partiellement brûlé dans le four de réaction (2), environ un tiers du H_2S ayant été converti en SO_2 . À 1250°C , le H_2S a réagi avec le SO_2 selon la réaction de Claus afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement (20), l'élément soufre ayant été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) pour obtenir du soufre liquide. Ce gaz de traitement (20) comprenait, en volume, 8 % de H_2S , 3 % de SO_2 , 1 % de composés organosoufrés.

25 Le gaz de traitement (20) a été introduit dans le premier convertisseur (3) (conditions d'exploitation : 320°C , vitesse spatiale 800 h^{-1}) et ensuite dans le deuxième convertisseur (4) (conditions d'exploitation : 250°C , 800 h^{-1}) de la section de réaction catalytique. Après la conversion catalytique de Claus (en présence d'un catalyseur Claus à base d'oxyde d'aluminium LS-300 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd et d'un catalyseur Claus à base de dioxyde de titane LS-901 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd), un élément soufre et un gaz de queue de Claus (5) ont été obtenus. L'élément soufre a été

envoyé à la cuve à soufre liquide (11) et le gaz de queue de Claus (5) a été introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6) (température d'entrée 220 °C) de la section de purification de gaz de queue. Ce gaz de queue de Claus comprenait, en volume, 3 % de H₂S, 1,5 % de SO₂, 0,08 % de composés organosoufrés.

- 5 Dans le réacteur d'hydrogénation (6), en présence du catalyseur d'hydrogénation LSH-03, les composés contenant du soufre dans le gaz de queue de Claus ont été hydrogénés en H₂S (conditions de réaction : 240 °C, vitesse spatiale 1000 h⁻¹) afin de fournir un gaz de queue d'hydrogénation. Le gaz de queue d'hydrogénation a été refroidi à 40 °C à travers la colonne de refroidissement (7) et introduit dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8). Le H₂S
- 10 contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation a été absorbé par la solution d'amine (température en haut de la colonne : 38 °C, rapport gaz-liquide (v/v) 120 :1) et la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié (9) a été réduite à 10 ppm (v). 500 Nm³/h du gaz de queue purifié (9) ont été introduits dans la cuve à soufre liquide (11) comme gaz de stripping pour dégazer le soufre liquide par bullage. Le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide a été
- 15 expulsé à travers un éjecteur, mélangé au gaz de queue de Claus (5) et introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6), dans lequel il a été hydrogéné conjointement avec le gaz de queue de Claus (les conditions de réaction ont été décrites ci-dessus). Le reste du gaz de queue purifié a été introduit dans l'incinérateur (12), brûlé et libéré. La solution d'amine contenant du H₂S (solution riche en amine) a été envoyée à la colonne de régénération (13)
- 20 pour régénérer la solution d'amine et fournir un gaz acide régénéré (14) comprenant 40 % v/v de H₂S, le gaz acide régénéré (14) ayant été recyclé vers la section de réaction thermique et mélangé au gaz acide (1) pour poursuivre la récupération de l'élément soufre.

Dans cet exemple, un gaz externe n'a pas été nécessaire dans le dégazage du soufre liquide, et le soufre et les composés contenant du soufre dans le gaz perdu du dégazage du

25 soufre liquide ont été récupérés. La concentration des émissions de SO₂ a été réduite à 89 mg/m³ dans les gaz brûlés finaux de l'installation de soufre.

Le désulfurant utilisé dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8) était le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

Exemple 3

- 30 La procédure de cet exemple était comme illustré à la figure 1. Cette procédure comprenait une section de réaction thermique, une section de réaction catalytique et une section de purification de gaz de queue.

Dans la section de réaction thermique, du gaz acide (1) comprenant 55 % (v/v) de H_2S a été partiellement brûlé dans le four de réaction (2), environ un tiers du H_2S ayant été converti en SO_2 . À 1250 °C, le H_2S a réagi avec le SO_2 selon la réaction de Claus afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement (20), l'élément soufre ayant été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) pour obtenir du soufre liquide. Ce gaz de traitement (20) comprenait, en volume, 4 % de H_2S , 2 % de SO_2 , 0,3 % de composés organosoufrés.

Le gaz de traitement (20) a été introduit dans le premier convertisseur (3) (conditions d'exploitation : 320 °C, vitesse spatiale 800 h^{-1}) et ensuite dans le deuxième convertisseur (4) (conditions d'exploitation : 250 °C, vitesse spatiale 800 h^{-1}) de la section de réaction catalytique. Après la conversion catalytique de Claus (en présence d'un catalyseur Claus à base d'oxyde d'aluminium LS-300 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd et d'un catalyseur Claus à base de dioxyde de titane LS-901 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd), un élément soufre et un gaz de queue de Claus (5) ont été obtenus. L'élément soufre a été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) et le gaz de queue de Claus (5) a été introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6) (température d'entrée 220 °C) de la section de purification de gaz de queue. Ce gaz de queue de Claus comprenait, en volume, 1,5 % de H_2S , 0,6 % de SO_2 , 0,05 % de composés organosoufrés.

Dans le réacteur d'hydrogénation (6), en présence du catalyseur d'hydrogénation LSH-03, les composés contenant du soufre dans le gaz de queue de Claus ont été hydrogénés en H_2S (conditions de réaction : 240 °C, 1000 h^{-1}) afin de fournir un gaz de queue d'hydrogénation. Le gaz de queue d'hydrogénation a été refroidi à 40 °C à travers la colonne de refroidissement (7) et introduit dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8). Le H_2S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation a été absorbé par la solution d'amine (température en haut de la colonne : 38 °C, rapport gaz-liquide (v/v) 120 : 1) et la teneur en H_2S dans le gaz de queue purifié (9) a été réduite à 5 ppm (v). 800 Nm^3/h du gaz de queue purifié (9) ont été introduits dans la cuve à soufre liquide (11) comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide par bullage. Le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide a été expulsé à travers un éjecteur, mélangé au gaz de queue de Claus (5) et introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6), dans lequel il a été hydrogéné conjointement avec le gaz de queue de Claus (les conditions de réaction ont été décrites ci-dessus). Le reste du gaz de queue purifié a été introduit dans l'incinérateur (12), brûlé et libéré. La solution d'amine contenant du H_2S (solution riche en amine) a été envoyée à la colonne de régénération (13) pour régénérer la solution d'amine et

fournir un gaz acide régénéré (14) comprenant 30 % v/v de H_2S , le gaz acide régénéré (14) ayant été recyclé vers la section de réaction thermique et mélangé au gaz acide (1) pour poursuivre la récupération de l'élément soufre.

Dans cet exemple, un gaz externe n'a pas été nécessaire dans le dégazage du soufre liquide, et le soufre et les composés contenant du soufre dans le gaz perdu du dégazage du soufre liquide ont été récupérés. La concentration des émissions de SO_2 a été réduite à 100 mg/m^3 dans les gaz brûlés finaux de l'installation de soufre.

Le désulfurant utilisé dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8) était le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

10 Exemple 4

La procédure de cet exemple était comme illustrée à la figure 2. Cette procédure comprenait une section de réaction thermique, une section de réaction catalytique et une section de purification de gaz de queue.

Dans la section de réaction thermique, du gaz acide (1) comprenant 75 % (v/v) de H_2S a été partiellement brûlé dans le four de réaction (2), environ un tiers du H_2S ayant été converti en SO_2 . À 1250°C , le H_2S a réagi avec le SO_2 selon la réaction de Claus afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement (20), l'élément soufre ayant été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) pour obtenir du soufre liquide. Ce gaz de traitement (20) comprenait, en volume, 8 % de H_2S , 3 % de SO_2 , 1 % de composés organosoufrés.

Le gaz de traitement (20) a été introduit dans le premier convertisseur (3) (conditions d'exploitation : 320°C , vitesse spatiale 800 h^{-1}) et ensuite dans le deuxième convertisseur (4) (conditions d'exploitation : 250°C , vitesse spatiale 800 h^{-1}) de la section de réaction catalytique. Après la conversion catalytique de Claus (en présence d'un catalyseur Claus à base d'oxyde d'aluminium LS-300 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd et d'un catalyseur Claus à base de dioxyde de titane LS-901 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd), un élément soufre et un gaz de queue de Claus (5) ont été obtenus. L'élément soufre a été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) et le gaz de queue de Claus (5) a été introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6) (température d'entrée 220°C) de la section de purification de gaz de queue. Ce gaz de queue de Claus comprenait, en volume, 3 % de H_2S , 1,5 % de SO_2 , 0,08 % de composés organosoufrés.

Dans le réacteur d'hydrogénation (6), en présence du catalyseur d'hydrogénation LSH-03, les composés contenant du soufre dans le gaz de queue de Claus ont été hydrogénés en H_2S

(conditions de réaction : 240 °C, 1000 h⁻¹) afin de fournir un gaz de queue d'hydrogénation. Le gaz de queue d'hydrogénation a été refroidi à 40 °C à travers la colonne de refroidissement (7) et introduit dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8). Le H₂S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation a été absorbé par la solution d'amine (température en haut de la

5 colonne : 38 °C, rapport gaz-liquide (v/v) 120 : 1) et la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié (9) a été réduite à 10 ppm (v). 500 Nm³/h du gaz de queue purifié (9) ont été introduits dans la cuve à soufre liquide (11) comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide par bullage. Le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide a été expulsé à travers un éjecteur, mélangé au gaz de traitement (20) et introduit dans le premier convertisseur (3) pour une

10 conversion catalytique de Claus. Le reste du gaz de queue purifié a été introduit dans l'incinérateur (12), brûlé et libéré. La solution d'amine contenant du H₂S (solution riche en amine) a été envoyée à la colonne de régénération (13) pour régénérer la solution d'amine et fournir un gaz acide régénéré (14) comprenant 40 % v/v de H₂S, le gaz acide régénéré (14) ayant été recyclé vers la section de réaction thermique et mélangé au gaz acide (1) pour

15 poursuivre la récupération de l'élément soufre.

Dans cet exemple, un gaz externe n'a pas été nécessaire dans le dégazage du soufre liquide, et le soufre et les composés contenant du soufre dans le gaz perdu du dégazage du soufre liquide ont été récupérés. La concentration des émissions de SO₂ a été réduite à 96 mg/m³ dans les gaz brûlés finaux de l'installation de soufre.

20 Le désulfurant utilisé dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8) était le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

Exemple 5

La procédure de cet exemple était comme illustrée à la figure 3. Cette procédure comprenait une section de réaction thermique, une section de réaction catalytique et une

25 section de purification de gaz de queue.

Dans la section de réaction thermique, du gaz acide (1) comprenant 75 % (v/v) de H₂S a été partiellement brûlé dans le four de réaction (2), environ un tiers du H₂S ayant été converti en SO₂. À 1250 °C, le H₂S a réagi avec le SO₂ selon la réaction de Claus afin de produire un élément soufre et un gaz de traitement (20), l'élément soufre ayant été envoyé à la cuve à

30 soufre liquide (11) pour obtenir du soufre liquide. Ce gaz de traitement (20) comprenait, en volume, 8 % de H₂S, 3 % de SO₂, 1 % de composés organosoufrés.

Le gaz de traitement (20) a été introduit dans le premier convertisseur (3) (conditions

d'exploitation : 320 °C, vitesse spatiale 800 h⁻¹) et ensuite dans le deuxième convertisseur (4) (conditions d'exploitation : 250 °C, vitesse spatiale 800 h⁻¹) de la section de réaction catalytique. Après la conversion catalytique de Claus (en présence d'un catalyseur Claus à base d'oxyde d'aluminium LS-300 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd et d'un catalyseur Claus à base de dioxyde de titane LS-901 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd), un élément soufre et un gaz de queue de Claus (5) ont été obtenus. L'élément soufre a été envoyé à la cuve à soufre liquide (11) et le gaz de queue de Claus (5) a été introduit dans le réacteur d'hydrogénation (6) (température d'entrée 220 °C) de la section de purification de gaz de queue. Ce gaz de queue de Claus comprenait, en volume, 3 % de H₂S, 1,5 % de SO₂, 0,08 % de composés organosoufrés.

Dans le réacteur d'hydrogénation (6), en présence du catalyseur d'hydrogénation LSH-03, les composés contenant du soufre dans le gaz de queue de Claus ont été hydrogénés en H₂S (conditions de réaction : 240 °C, vitesse spatiale 1000 h⁻¹) afin de fournir un gaz de queue d'hydrogénation. Le gaz de queue d'hydrogénation a été refroidi à 40 °C à travers la colonne de refroidissement (7) et introduit dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8). Le H₂S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation a été absorbé par la solution d'amine (température en haut de la colonne : 38 °C, rapport gaz-liquide (v/v) 120 : 1) et la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié (9) a été réduite à 10 ppm (v). 500 Nm³/h du gaz de queue purifié (9) ont été introduits dans la cuve à soufre liquide (11) comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide par bullage. Le gaz perdu (10) du dégazage du soufre liquide a été expulsé à travers un éjecteur, mélangé au gaz de queue (21) du premier convertisseur (3) et introduit dans le deuxième convertisseur (4) pour une conversion catalytique de Claus. Le reste du gaz de queue purifié a été introduit dans l'incinérateur (12), brûlé et libéré. La solution d'amine contenant du H₂S (solution riche en amine) a été envoyée à la colonne de régénération (13) pour régénérer la solution d'amine et fournir un gaz acide régénéré (14) comprenant 40 % v/v de H₂S, le gaz acide régénéré (14) ayant été recyclé vers la section de réaction thermique et mélangé au gaz acide (1) pour poursuivre la récupération de l'élément soufre.

Dans cet exemple, un gaz externe n'a pas été nécessaire dans le dégazage du soufre liquide, et le soufre et les composés contenant du soufre dans le gaz perdu du dégazage du soufre liquide ont été récupérés. La concentration des émissions de SO₂ a été réduite à 99 mg/m³ dans les gaz brûlés finaux de l'installation de soufre.

Le désulfurant utilisé dans la colonne d'absorption à solution d'amine (8) était le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

Exemple 6

Un gaz de queue d'hydrogénation, comprenant 4 % (v/v), 3 % (v/v), 2 % (v/v) et 1 % (v/v) de H₂S respectivement, a été traité avec le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company, dans les conditions d'absorption de température à 38 °C et un rapport gaz-liquide à (v/v) 300 : 1. La teneur en H₂S du gaz de queue purifié résultant a été récapitulée dans le tableau 1.

Exemple 7 comparatif

L'exemple 6 a été répété, hormis le fait qu'un désulfurant conventionnel MDEA a été utilisé. La teneur en H₂S du gaz de queue purifié résultant a été récapitulée dans le tableau 1.

Tableau 1 Teneur en H₂S du gaz de queue purifié

H ₂ S , % (v/v), dans le gaz de queue d'hydrogénation	4	3	2	1
H ₂ S , ppm (v), dans le gaz de queue purifié, désulfurant HS 103	11	9	8	6
H ₂ S , ppm (v), dans le gaz de queue purifié, désulfurant conventionnel MDEA	480	398	305	190

Il est manifeste d'après le tableau 1 que le désulfurant HS 103 est supérieur au désulfurant conventionnel MDEA s'agissant de la purification du H₂S. La concentration des émissions de SO₂ peut être remarquablement réduite par le désulfurant HS 103 et la réduction est de 300-800 mg/m³.

Exemple 8 comparatif

L'exemple 1 a été répété, hormis le fait que de l'azote externe (16) a été utilisé comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide et le gaz perdu (10) issu du dégazage a été mélangé à tout le gaz de queue purifié (9) et introduit dans l'incinérateur (12). La procédure complète a été illustrée sur la figure 4. Dans cet exemple comparatif, le H₂S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation était de 3 % (v/v). La concentration des émissions de SO₂ de l'installation de soufre a été récapitulée dans le tableau 2.

Exemple 9 comparatif

L'exemple 1 a été répété, hormis le fait que de l'azote externe (16) a été utilisé comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide et le gaz perdu (10) issu du dégazage a été pressurisé par l'éjecteur de vapeur (19) et ensuite mélangé au gaz acide (1), préchauffé et introduit dans le four de réaction (2). La procédure complète a été illustrée sur la figure 5.

- 5 Dans cet exemple comparatif, le H_2S contenu dans le gaz de queue d'hydrogénation était de 3 % (v/v). La concentration des émissions de SO_2 de l'installation de soufre a été récapitulée dans le tableau 2.

Tableau 2 Concentration des émissions de SO_2 dans les gaz brûlés de l'installation de soufre

	Exemple 1 (présente invention)	Exemple 8 comparatif	Exemple 9 comparatif
Concentration des émissions de SO_2 , mg/m ³	78	762	189

Il est manifeste d'après le tableau 2 que le mode de traitement du gaz perdu du dégazage du soufre liquide a une grande influence sur la concentration des émissions de SO_2 . Dans l'exemple 8 comparatif, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide est introduit directement dans l'incinérateur, brûlé et évacué, entraînant une grande augmentation de la concentration des émissions de SO_2 . Dans l'exemple 9 comparatif, la concentration des émissions de SO_2 est réduite puisque le gaz perdu du dégazage du soufre liquide a été pressurisé par l'éjecteur de vapeur et introduit dans le four de réaction. Toutefois, la procédure de l'exemple 9 comparatif présente les défauts suivants : (1) l'incorporation de vapeur diminuera la température du foyer du four de réaction et le gaz acide devra être préchauffé pour maintenir la température de réaction dans le four pas en dessous de 1150 °C ; et (2) de la vapeur est nécessaire et la quantité de gaz à traiter augmentera en conséquence, entraînant l'augmentation de la dimension des tuyaux et des équipements, l'augmentation de l'investissement et de la consommation d'énergie.

Exemple 10

L'exemple 1 a été répété, hormis le fait que différentes températures d'entrée ont été adoptées pour le réacteur d'hydrogénation, la teneur en H_2S du gaz de queue purifiée ayant été de 9 ppm (v). Les températures d'entrée et les résultats ont été récapitulés dans le tableau

3.

Exemple 11 comparatif

L'exemple 1 a été répété, hormis le fait que le catalyseur d'hydrogénation de gaz de queue de Claus LS-951 de l'Institute of Qilu Branch, SINOPEC a été utilisé dans le réacteur d'hydrogénation et différentes températures d'entrée ont été adoptées pour le réacteur d'hydrogénation. Si nécessaire, le gaz perdu du dégazage du soufre liquide a été chauffé pour atteindre la température souhaitable par un dispositif chauffant. Les températures d'entrée et les résultats ont été récapitulés dans le tableau 3.

Tableau 3 Résultats pour différents catalyseurs d'hydrogénation

température d'entrée du réacteur d'hydrogénation, °C		Exemple 10 (présente invention)	Exemple 11 comparatif
220	Conversion par hydrogénation, %	100	70
	Conversion par hydrolyse, %	100	51
	performance	bonne	soufre déposé dans la colonne de refroidissement
240	Conversion par hydrogénation, %	100	95
	Conversion par hydrolyse, %	100	80
	performance	bonne	soufre déposé dans la colonne de refroidissement
260	Conversion par hydrogénation, %	100	100
	Conversion par hydrolyse, %	100	95
	performance	bonne	soufre déposé dans la colonne de refroidissement
280	Conversion par hydrogénation, %	100	100
	Conversion par hydrolyse, %	100	100
	performance	bonne	bonne

10

Il est manifeste d'après les résultats du tableau 3 que, dans l'exemple 10 (dans lequel le catalyseur d'hydrogénation LSH-03 est utilisé), la température d'entrée du réacteur d'hydrogénation peut être réduite à 220 °C et l'installation de soufre fonctionne bien. Le gaz perdu du dégazage du soufre liquide peut être mélangé directement, sans chauffage, au gaz de queue de Claus. Lorsque le catalyseur d'hydrogénation de gaz de queue de Claus LS-951 est utilisé, un dispositif chauffant le gaz est nécessaire pour chauffer le gaz perdu du

15

dégazage du soufre liquide à environ 280 °C, de telle sorte que la conversion par hydrogénation et la conversion par hydrolyse peuvent atteindre 100 %. Lorsque la température est inférieure à 260 °C, la conversion par hydrogénation et la conversion par hydrolyse ne peuvent pas respecter les impératifs d'exploitation et le dépôt de soufre dans la

5 colonne de refroidissement est fréquemment observé, révélant une pénétration du soufre due à une hydrogénation incomplète de la vapeur de soufre véhiculée dans le gaz perdu du dégazage du soufre liquide.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réduction des émissions de soufre d'une installation de soufre, dans lequel l'installation de soufre comprend une unité de réaction thermique, une
5 unité de réaction catalytique et une unité de purification de gaz de queue, le procédé comprenant :

l'introduction d'un gaz acide contenant du H_2S dans l'unité de réaction thermique, la combustion du gaz acide contenant du H_2S pour produire du SO_2 et la conduite d'une réaction de Claus entre le H_2S et le SO_2 afin de produire un
10 élément soufre et un gaz de traitement, l'élément soufre étant introduit dans une cuve à soufre liquide pour obtenir du soufre liquide ;

l'introduction du gaz de traitement dans l'unité de réaction catalytique pour réaliser une conversion catalytique de Claus afin d'obtenir un élément soufre et un gaz de queue de Claus, l'élément soufre obtenu étant introduit dans la cuve à
15 soufre liquide ; et

l'introduction du gaz de queue de Claus dans l'unité de purification de gaz de queue, le gaz de queue de Claus étant d'abord soumis à une hydrogénation pour produire un gaz de queue d'hydrogénation, et le gaz de queue d'hydrogénation qui comprend du H_2S étant ensuite refroidi et introduit dans une colonne
20 d'absorption, le H_2S étant absorbé dans la colonne d'absorption pour fournir un gaz de queue purifié ;

le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide étant introduit dans l'unité de réaction catalytique, et/ou le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide dans la cuve à soufre liquide est introduit dans l'unité
25 de purification de gaz de queue, caractérisé en ce qu'une partie du gaz de queue purifié est introduite dans la cuve à soufre liquide comme gaz de stripage pour dégazer le soufre liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie du gaz de queue purifié est introduite dans la cuve à soufre liquide comme gaz de
30 stripage pour dégazer le soufre liquide, et le gaz perdu issu du dégazage du soufre liquide est introduit dans l'unité de purification de gaz de queue

conjointement avec le gaz de queue de Claus.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la quantité du gaz de queue purifié qui est introduite dans la cuve à soufre liquide est d'environ 300 à environ 1000 Nm³/h.

5 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié est inférieure à environ 50 ppm en volume.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié est inférieure à environ 10 ppm en volume.

10 6. Procédé selon la revendication 1 ou 4, caractérisé en ce que la colonne d'absorption a un désulfurant de telle sorte que la teneur en H₂S dans le gaz de queue purifié est inférieure à environ 50 ppm en volume à une température d'absorption d'environ 25 à environ 42 °C.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le désulfurant est le désulfurant à haut rendement HS 103 de The Dow Chemical Company.

15 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénation est conduite en présence d'un catalyseur d'hydrogénation résistant à l'oxygène.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation résistant à l'oxygène permet à l'unité de purification de gaz de queue de recevoir un gaz qui comprend, en volume, du H₂S d'environ 0,1 à 20 environ 5 %, du SO₂ d'environ 0 à environ 1,5 %, et un ou plusieurs composés organosoufrés d'environ 0 à environ 0,5 % ; et permet une conversion par hydrogénation et hydrolyse d'au moins environ 99,9 %.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation est LSH-03 de Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd.

25 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la colonne d'absorption est raccordée à une colonne de régénération et le gaz acide régénéré est envoyé à l'unité de réaction thermique.

12. Utilisation d'un gaz de queue purifié issu d'une installation de soufre comme gaz de stripage de dégazage du soufre liquide.

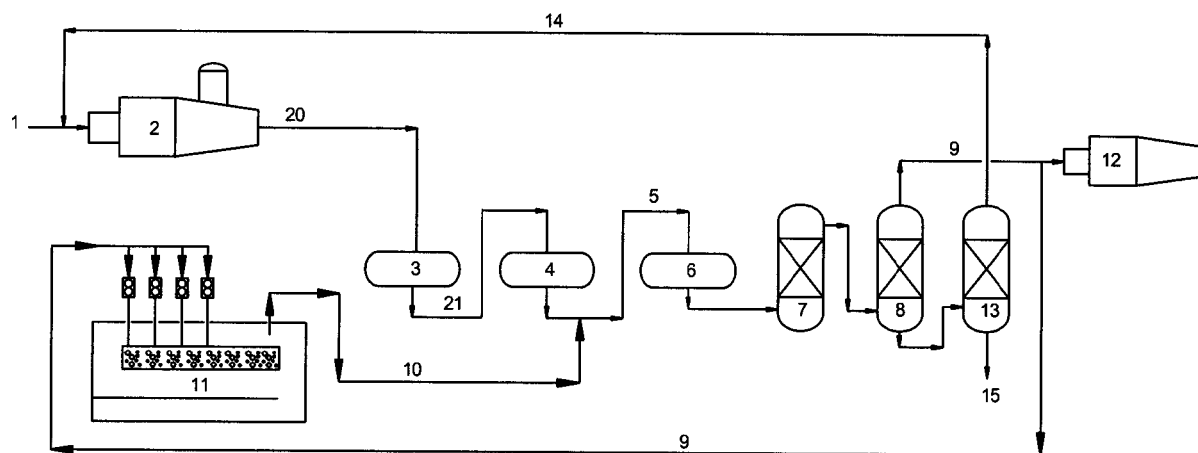


Fig. 1

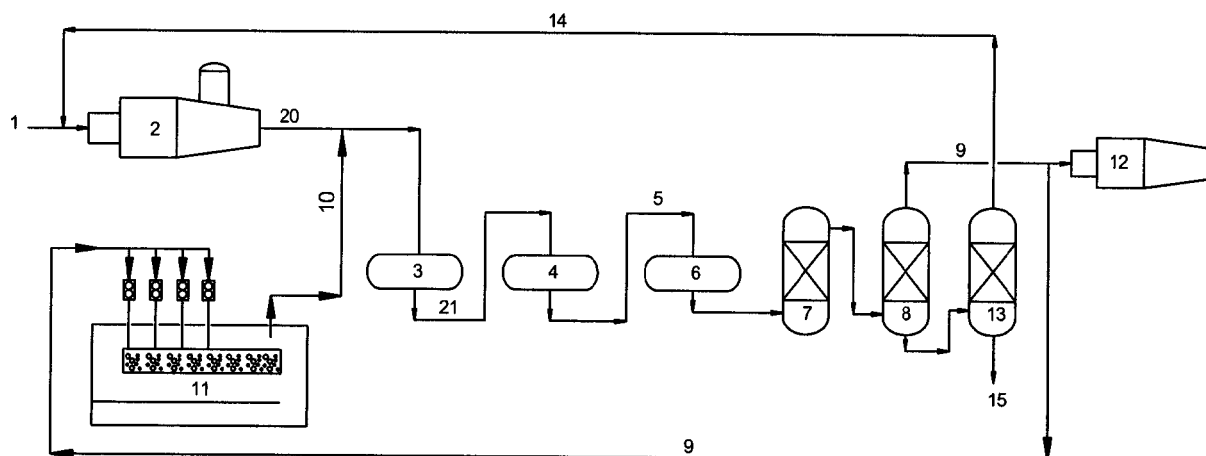


Fig. 2

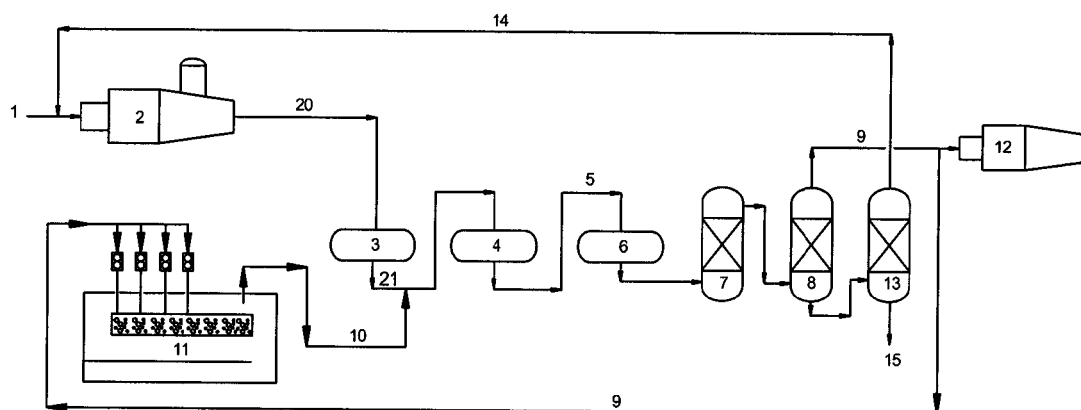


Fig. 3

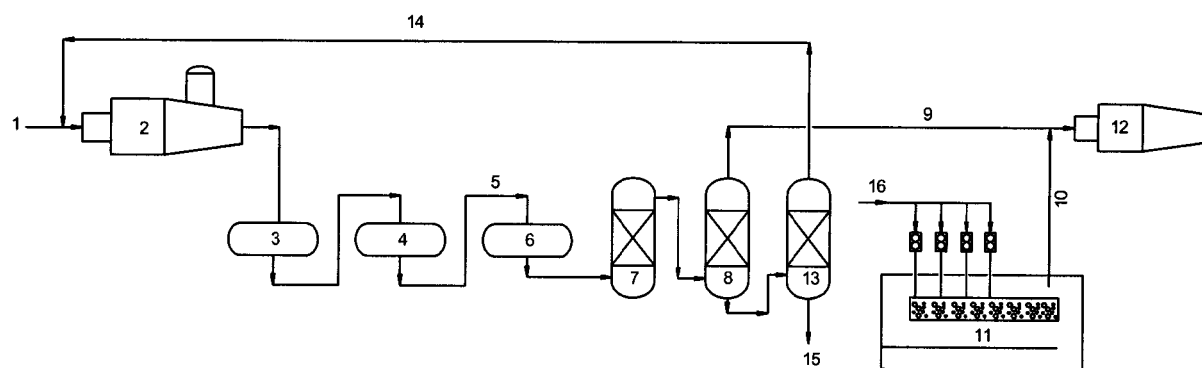


Fig. 4

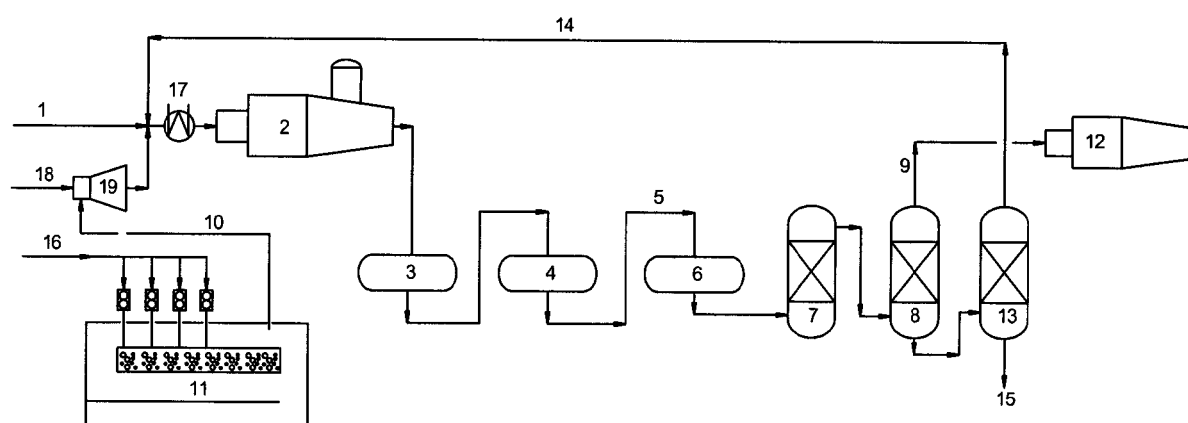


Fig. 5

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2010-178236 A1 (RAMESHNI MAHIN [US] ET AL.) 15 juillet 2010 (2010-07-15)

US 3752877 A (BEAVON D) 14 août 1973 (1973-08-14)

EP 0717720 B1 (APOLLO ENVIRONMENTAL SYST CORP [CA]; PROCOR SULPHUR SERVICES INC [CA]) 13 mars 2002 (2002-03-13)

FR 2578531 A1 (JGC CORP [JP]) 12 septembre 1986 (1986-09-12)

US 4478811 A (HASS ROBERT H [US]) 23 octobre 1984 (1984-10-23)

EP 0850193 B1 (STORK ENG & CONTRACTORS BV [NL]) 19 novembre 2003 (2003-11-19)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT