

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/141013 A1

[Suite sur la page suivante]

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf CA, FR, US)
: **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.** [NL/NL] ;
Parkstraat 83, 2514 JG THE HAGUE (NL).

(72) **Inventeurs** : **DION, Antoine** ; 34 rue de Saussure, 75017
PARIS (FR). **COUPAN, Romuald** ; 76 rue des Labours,
77700 MAGNY-LE-HONGRE (FR).

(74) **Mandataire** : **IPAZ** ; 16 rue Gaillon, 75002 PARIS (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (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, ME, 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).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que
déposée était en couleur ou en échelle de gris et est
disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

from the sulphur recovery unit (1), this heat being used to produce at least some of the water vapour of the first stream received by the electrolysis unit.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne une installation de traitement des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré (H₂S) comprenant : une unité de récupération du soufre (1) du type Claus, ladite unité de récupération du soufre (1) recevant en entrée : un premier flux comprenant un gaz contenant du H₂S et un deuxième flux comprenant un gaz comprenant de l'O₂, une unité d'électrolyse de vapeur d'eau à haute température : recevant en entrée un premier flux comprenant de la vapeur d'eau et fournissant en sortie un deuxième flux comprenant du gaz O₂ et un troisième flux comprenant du gaz H₂. L'invention consiste en ce que ladite installation comprend en outre une unité de formation de vapeur d'eau (3) comprenant des moyens de récupération de la chaleur issue de l'unité de récupération du soufre (1), cette chaleur étant utilisée pour produire au moins une partie de la vapeur d'eau du premier flux reçu par l'unité d'électrolyse.

Description

Titre de l'invention : Installation et procédé de traitement de gaz sulfurés et de récupération de soufre par couplage d'unité d'électrolyse haute température

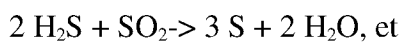
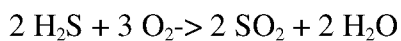
[0001] La présente invention se rapporte au domaine du traitement des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré (H_2S). En raffinerie, ces gaz dits gaz acides présentent une composition de 90% à 95% d' H_2S , environ 5% d'eau, et de 0 à 5% de gaz carbonique (CO_2).

[0002] Les réglementations concernant la teneur en soufre et en hydrocarbure des gaz émis deviennent de plus en plus strictes et il est important de pouvoir proposer des installations de traitement à la fois plus efficaces dans la réduction des teneurs en soufre des gaz émis, qui permettent de récupérer le soufre sous une forme valorisable et qui produisent également de faibles émissions de CO_2 .

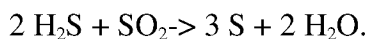
Etat de la technique

[0003] Ainsi, afin de traiter les gaz acides à la fois pour réduire leur teneur en soufre et récupérer également ce soufre, il est classique d'utiliser un procédé de récupération du soufre tel que celui connu sous l'appellation de procédé Claus.

[0004] Ce procédé permet la récupération du soufre à partir d' H_2S en deux étapes :
- une première étape purement thermique d'oxydation d'une fraction de l' H_2S permettant d'obtenir du sulfure d'oxygène (SO_2), et de conversion du SO_2 formé avec l' H_2S restant, selon les réactions chimiques suivantes :



- une seconde étape de réaction de la fraction restante de l' H_2S avec le SO_2 produit à la première étape dans plusieurs étapes catalytiques, qui permet de récupérer le soufre selon la réaction suivante :



[0005] Ainsi, lors de l'étape thermique du procédé Claus, environ 60 à 70% du soufre est récupéré et la température lors de cette étape thermique atteint environ 925°C. Le reste du soufre est ensuite récupéré lors des étapes catalytiques dans lesquelles le reste du sulfure d'hydrogène (H_2S) réagit avec le dioxyde de soufre (SO_2) formé lors de l'étape thermique. La température lors de cette phase catalytique se situe entre 150°C et 400°C, et préférentiellement entre 180°C et 340°C.

- [0006] Un procédé Claus utilise généralement de l'air pour mettre en œuvre l'étape de combustion. Des études ont montré que de l'air enrichi d'O₂ favorise le fonctionnement de l'étape thermique.
- [0007] Dans le document WO-A-2023/161611 est décrit un système de récupération du soufre comprenant une unité de récupération du soufre dans laquelle du gaz contenant de l'oxygène est fourni en entrée de l'unité pour permettre la mise en œuvre d'un procédé Claus. Afin de fournir cet enrichissement d'O₂, l'unité de récupération du soufre est couplée à au moins une cellule d'électrolyse à oxyde solide connue sous l'acronyme SOEC correspondant à l'appellation en anglais « Solid Oxide Electrolyse Cell ».
- [0008] Une telle SOEC comporte une anode, une cathode et un électrolyte. Dans cette cellule est introduite de l'eau, notamment sous forme de vapeur, ce qui permet de produire du dioxygène, plus communément dénommé oxygène, O₂ et du dihydrogène, plus communément appelé hydrogène, H₂, selon les réactions suivantes :
- $$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \text{ et}$$
- le gaz enrichi en oxygène issu de la SOEC est ensuite conduit vers l'unité de récupération de soufre pour la mise en œuvre de l'étape thermique du procédé Claus. On améliore ainsi le fonctionnement de l'unité de récupération de soufre pour traiter encore plus de dioxyde de soufre. Une telle installation permet d'augmenter le traitement de récupération du soufre mais reste coûteuse en énergie pour produire le gaz enrichi en oxygène.
- [0009] De ce fait, il convient de proposer également une installation de traitement de gaz sulfurés et de récupération de soufre présentant un impact énergétique et écologique amélioré.

Exposé de l'invention

- [0010] A cet effet, l'invention a pour objet une installation de traitement des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré (H₂S) comprenant :
- une unité de récupération du soufre du type Claus, ladite unité de récupération du soufre recevant en entrée :
 - un premier flux comprenant un gaz contenant du H₂S et
 - un deuxième flux comprenant un gaz comprenant de l'O₂,
 - une unité d'électrolyse de vapeur d'eau à haute température :
 - recevant en entrée un premier flux comprenant de la vapeur d'eau et
 - fournissant en sortie un deuxième flux comprenant du gaz O₂ et un troisième flux comprenant du gaz H₂,
- caractérisée en ce que ladite installation comprend en outre une unité de formation de vapeur d'eau comprenant des moyens de récupération de la chaleur issue de l'unité de

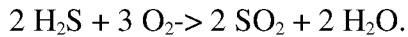
récupération du soufre, cette chaleur étant utilisée pour produire au moins une partie de la vapeur d'eau du premier flux reçu par l'unité d'électrolyse.

- [0011] Ainsi, de manière avantageuse, l'installation selon l'invention permet de limiter les coûts énergétiques en utilisant la chaleur produite dans l'unité de récupération de soufre au niveau des étapes thermique et catalytique de manière à récupérer cette chaleur pour produire de la vapeur d'eau à haute température qui est ensuite utilisée dans l'unité d'électrolyse à haute température.
- [0012] Selon une forme de réalisation préférée, le deuxième flux en sortie de l'unité d'électrolyse de vapeur d'eau à haute température comprenant du gaz O_2 est connecté au second flux comprenant un gaz comprenant de l' O_2 reçu en entrée de l'unité de récupération du soufre.
- [0013] L'invention vise donc une installation de traitement de gaz sulfurés et de récupération de soufre par couplage d'unité d'électrolyse haute température.
- [0014] De manière avantageuse, l'installation selon l'invention permet ainsi de produire du gaz O_2 pur, en sortie de l'unité d'électrolyse de vapeur d'eau pour alimenter l'unité de récupération de soufre avec ce gaz O_2 , soit directement soit par un mélange avec de l'air ambiant, améliorant ainsi l'efficacité de l'unité de récupération de soufre.
- [0015] Les moyens de récupération de chaleur de l'unité de formation de vapeur d'eau comprennent au moins un dispositif de transfert thermique tel qu'un échangeur de chaleur.
- [0016] Selon une variante de réalisation, l'unité d'électrolyse à haute température peut recevoir un quatrième flux d'air en entrée, le deuxième flux en sortie de ladite unité d'électrolyse à haute température comprenant alors en sortie un gaz riche en O_2 .
- [0017] Selon un mode de réalisation, le deuxième flux en sortie de l'unité d'électrolyse comportant du gaz O_2 pur (100% d' O_2) ou du gaz riche en O_2 (<100% d' O_2) est connecté à un flux comprenant de l'air pour former par mélange avec l'air, le second flux comprenant de l'air (gaz) enrichi en oxygène en entrée de l'unité de récupération de soufre.
- [0018] En variante, le deuxième flux en sortie de l'unité d'électrolyse comportant du gaz O_2 est conduit directement jusqu'à l'unité de récupération de soufre, en particulier dans une sous-unité de combustion de combustion, pour constituer le second flux comprenant le gaz d' O_2 en entrée de ladite unité de récupération de soufre.
- [0019] Selon un mode de réalisation, les moyens de récupération de chaleur de l'unité de formation de vapeur d'eau comprennent au moins un dispositif de transfert thermique tel qu'un échangeur de chaleur.

- [0020] De préférence, l'unité d'électrolyse à haute température de vapeur d'eau est un électrolyseur à oxyde solide connu sous l'acronyme anglais SOEL correspondant à « Solid Oxide Electrolyser ».
- [0021] L'unité de récupération de soufre du type Claus comporte une sous-unité de combustion et une sous-unité de catalyse. L'unité de formation de la vapeur d'eau comprend des moyens de collecte de chaleur, depuis ladite sous-unité de combustion et/ou depuis ladite sous-unité de catalyse. Ces moyens de collecte de chaleur sont de préférence des moyens de collecte de la vapeur d'eau produite dans ladite sous-unité de combustion et/ou depuis ladite sous-unité de catalyse.
- [0022] Selon un mode de réalisation, l'unité de formation de vapeur d'eau comprend :
- un premier circuit configuré pour recevoir un fluide dit de sortie comprenant de l'eau sous forme de flux gazeux,
 - un deuxième circuit configuré pour recevoir un fluide caloporteur,
 - un troisième circuit configuré pour recevoir en entrée un fluide dit d'entrée,
 - un premier dispositif de transfert thermique configuré pour pouvoir transférer de la chaleur dudit fluide d'entrée audit fluide caloporteur afin d'augmenter la température dudit fluide caloporteur,
 - un deuxième dispositif de transfert thermique configuré pour pouvoir transférer de la chaleur dudit fluide caloporteur à un flux dudit fluide de sortie à l'état gazeux afin d'augmenter la température de ce flux gazeux,
- le fluide dit d'entrée étant constitué d'un flux de vapeur d'eau en sortie de l'unité de récupération de soufre ; et
- le fluide dit de sortie de ladite unité de production de vapeur d'eau constituant le premier flux comprenant de la vapeur d'eau en entrée de l'unité d'électrolyse à haute température.
- [0023] Ladite unité de formation de vapeur d'eau comprend en outre une entrée d'eau, un dégazeur pour éliminer des gaz dissous dans l'eau, un évaporateur pour faire passer l'eau à l'état gazeux, sous forme de vapeur d'eau saturée, un dispositif de surchauffe en tant que deuxième dispositif de transfert thermique pour transférer de la chaleur du fluide caloporteur à la vapeur d'eau et augmenter ainsi la température de la vapeur d'eau en sortie.
- [0024] L'installation selon l'invention présente de nombreux avantages. Ainsi, l'H₂ et le soufre solide sont produits en tant que produits valorisables. Les gaz résiduels en sortie d'installation sont des gaz riches en H₂O, donc moins nocifs et nécessitant moins de traitements.
- [0025] De plus, on simplifie le traitement des NO_x des gaz résiduels en fonction de la réduction ou de l'absence de N₂ dans le gaz alimentant la combustion, cette teneur en

NO_x pouvant être réduite à près de zéro lorsque le gaz de combustion est uniquement constitué d'O₂.

[0026] On améliore également le rendement du procédé de récupération du soufre du type Claus, dans la mesure où en utilisant plus d'O₂, on favorise dans l'étape thermique la réaction suivante :



[0027] En outre, des unités catalytiques plus petites peuvent être utilisées pour traiter la même quantité de gaz riche en H₂S ou traiter plus de gaz avec des unités existantes par exemple. Enfin, on produit du H₂ à haute efficacité (valorisation thermique).

[0028] Selon un second mode de réalisation de l'installation selon l'invention, ladite installation comprend en outre une unité d'hydrodésulfurisation recevant en entrée un flux de gaz H₂, constitué du flux de gaz H₂ en sortie de l'unité d'électrolyse à haute température, ladite unité d'hydrodésulfurisation recevant en outre en entrée un flux d'hydrocarbures riches en soufre et fournissant, en sortie, un flux d'hydrocarbures pauvres en soufre et un flux d'un gaz riche en sulfure d'hydrogène (H₂S), qui, à son tour est conduit en entrée de l'unité de récupération de soufre.

[0029] Ainsi, de manière avantageuse, dans cette unité d'hydrodésulfurisation, le gaz H₂ issu de l'unité d'électrolyse est utilisé pour réagir avec des hydrocarbures riches en soufre pour former de l'H₂S, et un flux d'hydrocarbures pauvres en soufre.

[0030] Les conditions de fonctionnement du réacteur sont d'environ 350-400 °C, sous une pression de 30-80 bars. De manière avantageuse, la chaleur produite dans l'unité d'hydrodésulfurisation peut être récupérée pour alimenter l'unité de récupération de chaleur pour la production de vapeur d'eau.

[0031] De manière avantageuse, ce mode de réalisation de l'installation selon l'invention présente des avantages supplémentaires à ceux déjà décrits ci-dessus.

[0032] Ainsi, cette installation permet de produire des hydrocarbures pauvres en soufre de faible empreinte carbone.

[0033] De plus, la production de gaz H₂ présente un rendement très élevé avec de la chaleur valorisable. En effet, la production d'hydrocarbures pauvres en soufre présente une empreinte carbone faible dans la mesure où le gaz H₂ utilisé ne provient pas de matières premières fossiles mais de l'électrolyseur qui utilise de la vapeur d'eau fournie par l'installation elle-même.

[0034] L'invention a également pour objet un procédé de traitement de gaz contenant de l'hydrogène sulfuré (H₂S) destiné à être mis en œuvre dans une installation selon l'invention, comprenant :

une étape de récupération de soufre dans une unité de récupération de soufre du type Claus recevant en entrée un premier flux comprenant un gaz contenant du H_2S et un second flux comprenant du gaz O_2 ,

une étape d'électrolyse à haute température de vapeur d'eau dans une unité d'électrolyse à haute température pour produire du gaz O_2 et du gaz H_2 ,

une étape de formation de vapeur d'eau par récupération de chaleur issue de l'unité de récupération du soufre, cette chaleur étant utilisée pour produire au moins une partie de la vapeur d'eau reçue en entrée de l'étape d'électrolyse.

[0035] La vapeur d'eau reçue en entrée de l'unité d'électrolyse à haute température est un flux de vapeur d'eau produit en sortie de l'unité de formation de vapeur d'eau dans laquelle la température d'un flux de vapeur d'eau est augmentée par transfert thermique depuis un fluide caloporteur dont la température a été augmentée par transfert thermique depuis un flux de vapeur d'eau en entrée de ladite unité de formation de vapeur d'eau, collecté en sortie de l'unité de récupération de soufre.

[0036] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape d'hydrodésulfurisation comprenant la réaction d'un flux d'hydrocarbures riches en soufre par du gaz H_2 pour former en sortie un flux d'hydrocarbures pauvres en soufre et un flux d'un gaz riche en H_2S , le flux de gaz H_2 en entrée étant constitué par le flux de gaz H_2 en sortie de l'électrolyse à haute température de vapeur d'eau et le flux de H_2S généré par l'étape d'hydrodésulfurisation étant traité dans l'étape de récupération de soufre.

[0037] L'invention sera bien comprise et d'autres aspects et avantages apparaîtront clairement à la lecture de la description qui suit, donnée à titre d'exemple en référence à la planche de dessins annexée sur laquelle les figures représentent :

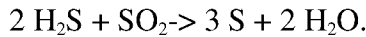
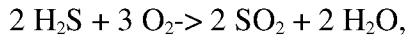
[0038] [Fig.1] une représentation schématique de l'invention selon un premier mode de réalisation ; et

[0039] [Fig.2] une représentation schématique de l'invention selon un second mode de réalisation.

[0040] Comme on peut le voir à la [Fig.1], l'installation selon l'invention comprend : une unité de récupération du soufre 1 du type Claus comportant une sous-unité de combustion 11 et une sous-unité de traitement catalytique 12 permettant respectivement la mise en œuvre de l'étape thermique et de l'étape catalytique du procédé Claus.

[0041] La sous-unité de combustion 11 comprend une entrée de gaz EG contenant du H_2S à traiter, une entrée d'air EA et une entrée d' O_2 EO. Cette entrée d' O_2 se fait soit directement dans la sous-unité de combustion 11 soit dans l'entrée d'air EA pour enrichir l'air en O_2 .

[0042] L'étape thermique mise en œuvre dans la sous-unité de combustion 11 permet de réaliser les réactions suivantes :



Dans cette sous-unité de combustion 11, on récupère environ 60 à 70% de soufre S en sortie 13a de ladite sous-unité de combustion 11. Puis le gaz restant après refroidissement, entre dans la sous-unité de traitement catalytique 12 qui peut comprendre plusieurs condenseurs mettant en œuvre les étapes catalytiques dans lesquelles le H_2S réagit avec le SO_2 en plusieurs étapes, entre les condenseurs. La température au stade catalytique se situe entre 180 et 340 °C.

[0043] Le reste du soufre est ainsi récupéré en sortie 13b de l'unité de récupération de soufre 1 dans les étapes catalytiques.

[0044] Afin d'enrichir en O_2 l'air entrant dans l'unité de combustion 11, l'installation comporte une unité de production de gaz O_2 constituée d'une unité d'électrolyse à haute température de vapeur d'eau comprenant au moins un électrolyseur 2 à oxyde solide SOEL. L'unité d'électrolyse réalise ainsi une électrolyse à haute température de vapeur d'eau, par exemple une électrolyse de la vapeur à une température comprise entre 650°C et 850°C. En particulier, l'unité d'électrolyse comprend un empilement de cellules d'électrolyse, disposé dans une enceinte, formant l'électrolyseur. L'empilement est maintenu à une température comprise entre 650°C et 850°C.

[0045] Un tel électrolyseur 2 comprend une pluralité de cellules comportant une anode, une cathode et un électrolyte ainsi qu'au moins une entrée de vapeur d'eau 21. Cet électrolyseur sous l'effet d'un courant électrique 25 permet de décomposer les molécules de vapeur d'eau en gaz H_2 et en gaz O_2 . Le gaz H_2 est ensuite évacué par une sortie 23 tandis que le gaz O_2 est conduit d'une sortie 24 vers la sous-unité de combustion 11 soit pour y être admis directement dans une chambre de combustion soit pour y être mélangé avec l'air par l'entrée EO au niveau de l'entrée EA.

[0046] Lors du procédé de récupération de soufre de type Claus, une grande quantité de vapeur d'eau VP est produite au cours de l'étape thermique au niveau de la sous-unité de combustion 11 et de l'étape catalytique au niveau de la sous-unité de catalyse 12. Cette vapeur d'eau VP est collectée pour former un flux en sortie de l'unité de récupération de soufre 1 qui est conduit vers une unité de fourniture/formation de vapeur d'eau 3.

[0047] L'unité de fourniture de vapeur d'eau 3 comprend ainsi de moyens de récupération de la chaleur, de préférence renfermée dans la vapeur d'eau, issue de l'unité de récupération de soufre 1, cette chaleur étant utilisée pour produire de la vapeur d'eau à

haute température pour fournir ladite vapeur d'eau et alimenter l'électrolyseur à haute température 2.

[0048] Cette unité de formation de vapeur d'eau comprend ainsi en tant que moyens de récupération de la chaleur

- un premier circuit alimenté par un fluide dit de sortie ;
- un deuxième circuit configuré pour recevoir un fluide caloporteur,
- un troisième circuit alimenté par une entrée de fluide dit d'entrée constitué de la vapeur d'eau VP collectée en sortie de l'unité de récupération de soufre 1.

[0049] La vapeur d'eau VP en entrée de l'unité de formation de vapeur d'eau 3 est calorifère, c'est-à-dire chargée de chaleur, et cette chaleur est transférée au fluide caloporteur du deuxième circuit afin d'augmenter la température dudit fluide caloporteur par le biais d'un premier dispositif de transfert thermique.

[0050] Un deuxième dispositif de transfert thermique permet ensuite de transférer la chaleur du fluide caloporteur au flux du fluide dit de sortie constitué d'eau qui se trouve à l'état gazeux afin d'en augmenter la température.

[0051] Le fluide dit de sortie est constitué d'eau amenée dans l'unité de formation de vapeur d'eau par une entrée 32. Lorsque l'eau arrive à l'état liquide par l'entrée 32, en provenance par exemple d'une unité de traitement d'eau (non représentée), elle est amenée d'abord vers un dégazeur qui permet d'éliminer des gaz tel que l'oxygène (O_2) dissous dans l'eau. L'eau ainsi traitée est acheminée jusqu'à un évaporateur qui permet de la faire passer à l'état gazeux, sous forme de vapeur d'eau saturée. Cette vapeur d'eau est ensuite conduite vers un dispositif de surchauffe constituant le deuxième dispositif de transfert thermique, de manière à constituer le flux gazeux chaud en sortie. Les fluides d'entrée et caloporteur circulant dans une sous-unité de récupération de chaleur présentent des températures respectives telles que le dispositif de surchauffe transfère de la chaleur du fluide caloporteur au fluide de sortie (vapeur d'eau) qui circule dans le dispositif de surchauffe sous la forme d'un flux à l'état gazeux, augmentant ainsi la température de ce flux gazeux.

[0052] Ainsi, la vapeur d'eau VP produite dans l'unité de récupération de soufre 1 est ensuite envoyée dans la sous-unité de récupération de chaleur. Cette chaleur est ensuite utilisée pour chauffer la vapeur d'eau formée dans l'unité de formation de vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau à haute température VPHT est reliée en sortie de l'unité de formation de vapeur d'eau 3 à l'électrolyseur 2, pour former de l' H_2 et de l' O_2 utilisé ensuite dans l'unité de récupération de soufre 1.

[0053] De préférence, on prévoit au niveau de l'électrolyseur 2, une entrée de vapeur d'eau complémentaire afin de démarrer ou compléter l'entrée de vapeur d'eau dans ledit électrolyseur 2.

- [0054] A la [Fig.2] est représentée une deuxième installation selon l'invention dans laquelle l'ensemble de l'installation décrit à la [Fig.1] est reprise mais comporte en outre raccordée à la sortie en H_2 de l'électrolyseur 2 une unité d'hydrodésulfuration 4.
- [0055] Dans cette unité d'hydrodésulfuration 4, l' H_2 issu de l'électrolyseur 2 est conduit en entrée 41 pour réagir avec des hydrocarbures riches en soufre amenés en entrée 42. A l'issue de la réaction, son formés en sortie 44 un flux d' H_2S et en sortie 43 un flux d'hydrocarbures pauvres en soufre. Les conditions de fonctionnement du réacteur sont d'environ 320-400 °C et sous une pression de 20-200 bars, de préférence à une température entre 350-400 °C et sous une pression entre 30-80 bars.
- [0056] Dans cette configuration, l'unité d'hydrodésulfuration utilise l' H_2 produit par l'électrolyseur 2. De manière avantageuse, la chaleur produite dans l'unité d'hydrodésulfuration est récupérée pour alimenter l'unité de formation de vapeur d'eau.
- [0057] L'installation comprend des conduits formant le circuit d'acheminement des flux de fluides entre les unités de ladite installation.

Revendications

- [Revendication 1] Installation de traitement des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré (H_2S) comprenant :
- une unité de récupération du soufre (1) du type Claus, ladite unité de récupération du soufre (1) recevant en entrée :
un premier flux comprenant un gaz contenant du H_2S et
un deuxième flux comprenant un gaz comprenant de l' O_2 ,
 - une unité d'électrolyse de vapeur d'eau à haute température (2) :
recevant en entrée un premier flux comprenant de la vapeur d'eau et
fournissant en sortie un deuxième flux comprenant du gaz O_2 et un
troisième flux comprenant du gaz H_2 ,
- caractérisée en ce que ladite installation comprend en outre une
unité de formation de vapeur d'eau (3) comprenant des moyens de
récupération de la chaleur issue de l'unité de récupération du soufre
(1), cette chaleur étant utilisée pour produire au moins une partie de
la vapeur d'eau du premier flux reçu par l'unité d'électrolyse.
- [Revendication 2] Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le
deuxième flux en sortie de l'unité d'électrolyse de vapeur d'eau à
haute température (2) comprenant du gaz O_2 est connecté au second
flux comprenant un gaz comprenant de l' O_2 reçu en entrée de l'unité
de récupération du soufre (1).
- [Revendication 3] Installation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les
moyens de récupération de chaleur de l'unité de formation de vapeur
d'eau (3) comprennent au moins un dispositif de transfert thermique
tel qu'un échangeur de chaleur.
- [Revendication 4] Installation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce
que l'unité de récupération de soufre (1) comprend une sous-unité
de combustion (11) et une sous-unité de catalyse (12), et en ce que
l'unité de formation de la vapeur d'eau (3) comprend des moyens de
collecte de chaleur depuis ladite sous-unité de combustion (11) et/ou
depuis ladite sous-unité de catalyse (12).
- [Revendication 5] Installation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce
que l'unité d'électrolyse de vapeur d'eau à haute température (2) est
un électrolyseur à oxyde solide.
- [Revendication 6] Installation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce
que le deuxième flux en sortie de l'unité d'électrolyse de vapeur
d'eau à haute température (2) comprenant du gaz O_2 est connecté à

un flux comprenant de l'air pour former le second flux comprenant du gaz enrichi en O₂ en entrée de l'unité de récupération de soufre.

[Revendication 7]

Installation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le deuxième flux en sortie de l'unité d'électrolyse de vapeur d'eau à haute température (2) comprenant du gaz O₂ est conduit jusqu'à l'unité de récupération de soufre pour constituer le second flux comprenant du gaz O₂ pur en entrée de ladite unité de récupération de soufre (1).

[Revendication 8]

Installation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'unité de formation de vapeur d'eau (3) comprend

- un premier circuit configuré pour recevoir un fluide dit de sortie comprenant de l'eau sous forme de flux gazeux,
- un deuxième circuit configuré pour recevoir un fluide caloporteur,
- un troisième circuit configuré pour recevoir en entrée un fluide dit d'entrée,
- un premier dispositif de transfert thermique configuré pour pouvoir transférer de la chaleur dudit fluide d'entrée audit fluide caloporteur afin d'augmenter la température dudit fluide caloporteur,
- un deuxième dispositif de transfert thermique configuré pour pouvoir transférer de la chaleur dudit fluide caloporteur à un flux dudit fluide de sortie à l'état gazeux afin d'augmenter la température de ce flux gazeux,

le fluide dit d'entrée étant constitué d'un flux de vapeur d'eau en sortie de l'unité de récupération de soufre ; et

- le fluide dit de sortie de ladite unité de production de vapeur d'eau constituant le premier flux comprenant de la vapeur d'eau en entrée de l'unité d'électrolyse à haute température.

[Revendication 9]

Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'unité de formation de vapeur d'eau (3) comprend une entrée (32) d'eau, un dégazeur pour éliminer des gaz dissous dans l'eau, un évaporateur pour faire passer l'eau à l'état gazeux, sous forme de vapeur d'eau saturée, un dispositif de surchauffe en tant que deuxième dispositif de transfert thermique pour transférer de la chaleur du fluide caloporteur à la vapeur d'eau et augmenter ainsi la température de la vapeur d'eau en sortie.

[Revendication 10]

Installation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une unité d'hydrodésulfuration

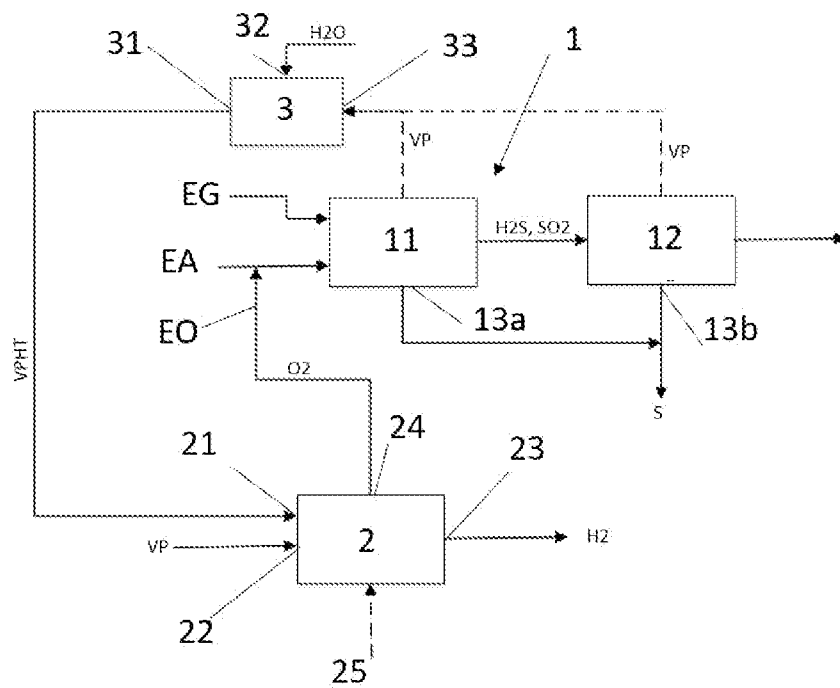
recevant en entrée un flux de gaz H_2 , constitué du flux de gaz H_2 en sortie de l'unité d'électrolyse à haute température, ladite unité d'hydrodésulfurisation recevant en outre en entrée un flux d'hydrocarbures riches en soufre et fournissant, en sortie, un flux d'hydrocarbures pauvres en soufre et un flux d'un gaz riche en sulfure d'hydrogène (H_2S), conduit en entrée de l'unité de récupération de soufre.

[Revendication 11] Procédé de traitement de gaz contenant de l'hydrogène sulfuré (H_2S) destiné à être mis en œuvre dans une installation selon l'une des revendications 1 à 10, ledit procédé comprenant :

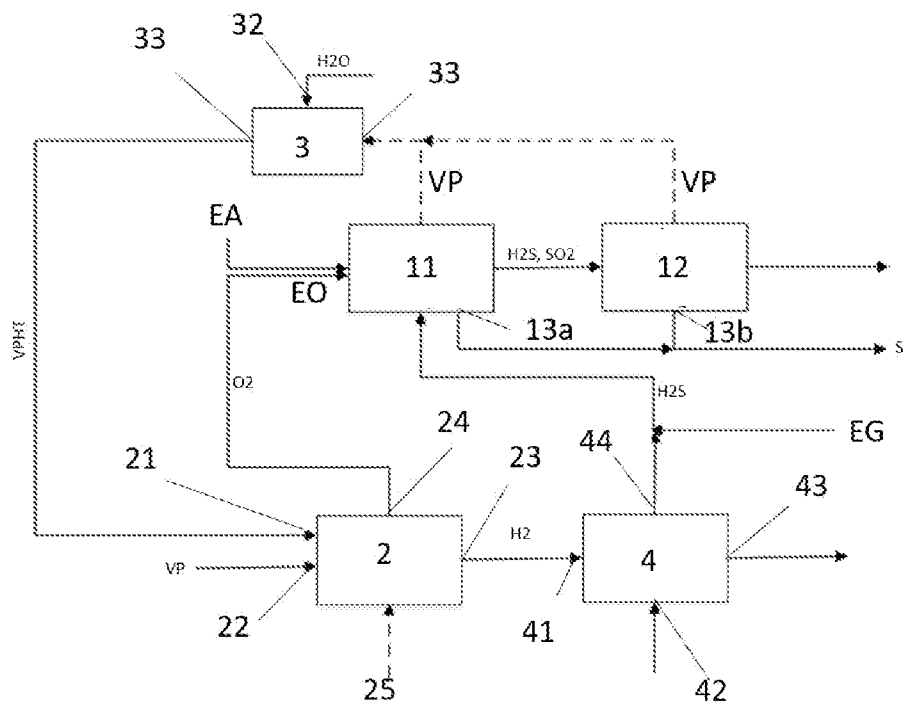
- une étape de récupération du soufre dans une unité de récupération de soufre (1) du type Claus recevant en entrée un premier flux comprenant un gaz contenant du H_2S et un second flux comprenant un gaz comprenant du O_2 ,
- une étape d'électrolyse à haute température de vapeur d'eau pour produire du gaz O_2 et du gaz H_2 ,
- une étape de formation de vapeur d'eau par récupération de chaleur issue de l'unité de récupération du soufre (1), cette chaleur étant utilisée pour produire au moins une partie de la vapeur d'eau reçue en entrée de l'étape d'électrolyse.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, comprenant en outre une étape d'hydrodésulfurisation comprenant la réaction d'un flux d'hydrocarbures riches en soufre par du gaz H_2 pour former en sortie un flux d'hydrocarbures pauvres en soufre et un flux d'un gaz riche en H_2S , le flux de gaz H_2 en entrée étant constitué par le flux de H_2 en sortie de l'électrolyse à haute température de vapeur d'eau et le flux de H_2S généré par l'étape d'hydrodésulfurisation étant traité dans l'étape de récupération de soufre.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/088241**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B 17/04(2006.01)i; **B01D 53/26**(2006.01)i; **B01D 53/52**(2006.01)i; **C02F 3/02**(2023.01)i; **C02F 3/26**(2023.01)i;
C25B 1/042(2021.01)i; **C10G 45/02**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; C25B; C02F; B01D

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2023161611 A1 (CERES IP CO LTD [GB]) 31 August 2023 (2023-08-31) claims 10-20 page 16, line 30 - page 20, line 24 figures 4,5	1-7,10-12 8,9
A	US 2014284220 A1 (SALA BÉATRICE [FR] ET AL) 25 September 2014 (2014-09-25) claims 1,15	1-12
A	US 2022170169 A1 (UCHIDA HIROYUKI [JP] ET AL) 02 June 2022 (2022-06-02) claims 1,14,15	1-12
A	EP 3138147 B1 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]) 02 September 2020 (2020-09-02) claims 1,8,11	1-12

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2025

Date of mailing of the international search report

07 March 2025

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Gerwann, Jochen

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/088241

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023161611	A1	31 August 2023	GB	2616256	A	06 September 2023
				TW	202402688	A	16 January 2024
				WO	2023161611	A1	31 August 2023
US	2014284220	A1	25 September 2014	BR	112014008732	A2	25 April 2017
				CN	103987878	A	13 August 2014
				EP	2766512	A1	20 August 2014
				FR	2981368	A1	19 April 2013
				JP	2014532119	A	04 December 2014
				RU	2014118792	A	20 November 2015
				US	2014284220	A1	25 September 2014
				WO	2013053858	A1	18 April 2013
US	2022170169	A1	02 June 2022	EP	3951018	A1	09 February 2022
				JP	7503318	B2	20 June 2024
				JP	WO2020196236	A1	01 October 2020
				US	2022170169	A1	02 June 2022
				WO	2020196236	A1	01 October 2020
EP	3138147	B1	02 September 2020	CN	106233517	A	14 December 2016
				EP	3138147	A2	08 March 2017
				JP	6545706	B2	17 July 2019
				JP	2017517838	A	29 June 2017
				KR	20160146782	A	21 December 2016
				SG	11201608625T	A	29 November 2016
				US	2015311545	A1	29 October 2015
				WO	2015167794	A2	05 November 2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/088241

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C01B17/04 C25B1/042	B01D53/26 C10G45/02	B01D53/52	C02F3/02	C02F3/26
ADD.					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C25B C02F B01D					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO - Internal					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées	
X	WO 2023/161611 A1 (CERES IP CO LTD [GB]) 31 août 2023 (2023-08-31)			1-7, 10-12	
A	revendications 10-20 page 16, ligne 30 - page 20, ligne 24 figures 4,5			8,9	
A	US 2014/284220 A1 (SALA BÉATRICE [FR] ET AL) 25 septembre 2014 (2014-09-25) revendications 1,15			1-12	
A	US 2022/170169 A1 (UCHIDA HIROYUKI [JP] ET AL) 2 juin 2022 (2022-06-02) revendications 1,14,15			1-12	
A	EP 3 138 147 B1 (SAUDI ARABIAN OIL CO [SA]) 2 septembre 2020 (2020-09-02) revendications 1,8,11			1-12	
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent:: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent:: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
23 février 2025			07/03/2025		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Gerwann, Jochen		

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2024/088241

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)