

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 15337

(54) Procédé perfectionné d'épuration de gaz contenant du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone et appareillage utilisé à cet effet.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 B 17/60.

(22) Date de dépôt..... 9 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 15-1-1982.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Dezael et Sigismond Franckowiak.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

L'invention concerne un procédé perfectionné d'élimination de sulfure d'hydrogène d'un gaz le contenant avec du dioxyde de carbone ainsi que l'appareillage utilisé à cet effet.

Des procédés d'élimination d'hydrogène sulfuré de mélanges gazeux contenant à la fois de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride carbonique sont connus. Ils sont généralement basés sur la différence de vitesse d'absorption entre H_2S et CO_2 dans des solutions absorbantes capables d'absorber plus rapidement H_2S que CO_2 , la sélectivité pour H_2S étant grandement améliorée par un accroissement de la vitesse de gaz et/ou du nombre d'étages de contact de l'appareil.

Les appareillages généralement utilisés sont des colonnes à plateaux de type à calottes de barbotage ou à clapets, dans lesquels les débits liquides et gazeux ont été augmentés, ce qui permet de diminuer le temps de contact gaz-liquide.

Ce type d'appareillage, qui permet d'obtenir une certaine sélectivité, a cependant des limites dues au fait que, si la vitesse du gaz peut être grande aux trous du plateau, la vitesse moyenne d'ascension d'une bulle de gaz dans le liquide reste faible, de l'ordre de 20 cm par seconde, ce qui amène un temps de contact gaz-liquide relativement élevé.

Le procédé proposé permet d'éviter ces inconvénients.

Il consiste, dans une première étape, à traiter le gaz contenant H_2S et CO_2 par une solution absorbante dans un appareil spécialement adapté permettant un temps de contact extrêmement bref dans toute la zone de contact gaz-liquide et dans lequel la séparation du gaz et du liquide est très rapide, de manière à absorber sélectivement H_2S dans la solution et à produire un gaz appauvri en H_2S et enrichi en CO_2 puis, dans une deuxième étape, à régénérer la solution absorbante pour la réutiliser.

L'appareillage utilisé pour l'étape d'absorption peut comporter un ou plusieurs étages, par exemple de 1 à 10 et plus particulièrement de 2 à 4 étages.

Chaque étage (représenté à titre d'exemple sur la Figure 1) est constitué d'une série de tubes tels que 1a, 1b, 1c, placés parallèlement dans une enveloppe (2) et maintenus par deux plaques support (3) et (4) à la manière d'un échangeur de chaleur. Les tubes sont munis à l'intérieur de leur partie inférieure d'un dispositif tel que 10a, 10b, 10c provoquant la mise en rotation dans le tube du gaz et du liquide que

l'on y introduit. Ce dispositif est constitué de préférence d'une pièce fixe, par exemple en métal ou en matière plastique, comportant des rainures hélicoïdales conférant au gaz et au liquide circulant à une vitesse suffisante un mouvement tourbillonnaire. Dans une variante, le mouvement tourbillonnaire peut être créé par des ouvertures tangentielles situées à la base des tubes principaux.

Ce dispositif crée, par effet de cyclone, un contact gaz-liquide très efficace, une turbulence importante du gaz en même temps qu'une séparation gaz-liquide très efficace. Chaque tube est alimenté en gaz par un tube (tel que 7a, 7b, 7c) de diamètre inférieur à celui du tube principal (1a, 1b, 1c) ; l'ensemble des tubes d'alimentation est maintenu en place par une plaque support (8). Un tuyau d'alimentation en liquide d'absorption (13) débouche dans la partie inférieure (11) où s'établit un niveau de liquide, et un tuyau d'évacuation du liquide d'absorption (14) permet la circulation du liquide à travers l'étage. Un ou plusieurs tuyaux (12) placés entre la partie supérieure et la partie inférieure permet une recirculation interne du liquide d'absorption. Un tube (9) permet d'équilibrer la pression à l'intérieur d'un étage. Deux tubulures d'entrée et de sortie, 5 et 6, permettent de faire circuler dans la partie située entre les plaques supports 3 et 4, un fluide destiné à maintenir la température désirée dans la zone de contact gaz-liquide.

Le contact gaz-liquide dans un tel étage est réalisé à co-courant dans les tubes de mélange tandis que l'étage lui-même est alimenté à contre-courant gaz-liquide (tubulures 7 d'alimentation en phase gazeuse, tubulure 13 d'alimentation en phase liquide).

L'assemblage d'étages en série formant une colonne d'absorption est représenté sur la Figure 2. Pour des raisons de simplification, seulement 3 étages sont représentés, mais le nombre d'étages n'est pas limitatif.

Le gaz à traiter est introduit à la partie inférieure de la colonne d'absorption par la tubulure 16 et s'engage dans l'élément I tandis que la solution absorbante est introduite à la partie supérieure de ladite colonne par la tubulure 17 et alimente l'élément III. Le gaz traité, sortant de l'élément III, s'échappe de l'installation par la tubulure 18 et la solution absorbante s'écoulant de l'élément I est récupérée à la base de la colonne par la tubulure 19. On réalise ainsi une circulation globale gaz-liquide à contre-courant.

Dans chaque élément (II par exemple), le gaz à traiter s'engage par l'intermédiaire des tubes tels que 20 dans les tubes tels que 21 en aspirant la solution absorbante baignant la base des tubes 21 et provenant de l'élément suivant III. L'ensemble entraîné à grande vitesse
5 par l'effet du cyclone produit par le dispositif 15 qu'il traverse arrive dans la partie libre 22 où se produit la séparation du gaz qui alimente alors l'élément suivant III et de la solution qui s'écoule par gravité, grâce à la tubulure 23, dans l'élément précédent I.

On réalise ainsi, pour ce qui concerne un étage, une circulation
10 gaz-liquide à co-courant au cours de laquelle le contact entre le gaz et le liquide ne se fait qu'à l'intérieur des tubes 21 et est, par conséquent, extrêmement bref.

Le diamètre de ces tubes, disposés en faisceau, peut varier selon les installations entre 8 mm et 100 mm et leur longueur est généralement
15 de 5 à 100 fois leur diamètre. Avec de telles dimensions, la vitesse du gaz entraînant le liquide dans ces tubes a une valeur comprise entre 3 et 30 mètres par seconde.

Au cours de la première étape du procédé selon l'invention (étape d'absorption), le gaz à traiter contenant H_2S et CO_2 est mis en contact
20 dans l'appareil décrit avec une solution aqueuse contenant un agent capable d'absorber sélectivement H_2S , de manière à produire un gaz substantiellement débarrassé de H_2S et une solution aqueuse qui est envoyée dans une deuxième étape (étape de régénération) où elle est traitée de manière connue pour éliminer le H_2S et le CO_2 qu'elle contient afin
25 d'être réutilisée dans la première étape.

Tous les solvants habituellement utilisés pour l'absorption de H_2S en présence de CO_2 conviennent pour l'invention, cependant la solution absorbante utilisée est, de préférence, une solution aqueuse d'une alcanolamine tertiaire, par exemple la méthyl-diéthanolamine ou la diéthyl-
30 éthanolamine, à une concentration allant de préférence de 0,5 à 6 moles d'amine par litre de solution.

Dans cette première étape, la température est maintenue autour des parties externes des zones de contact gaz-liquide entre 10 et 60 °C grâce à la circulation d'un fluide, de l'eau par exemple, qui permet
35 d'éliminer la chaleur excédentaire produite par la réaction d'absorption de H_2S dans l'alcanolamine.

Les pressions de fonctionnement de l'installation sont généralement de 1 à 50 atmosphères absolues et de préférence de 1 à 20 atmosphères

absolues.

On obtient comme produit de cette étape un gaz substantiellement débarrassé de H_2S que l'on évacue de l'installation et une solution aqueuse d'alcanolamine chargée en H_2S que l'on traite ensuite dans une
5 deuxième étape (étape de régénération) par des moyens connus pour la régénérer. Elle est soumise par exemple à un chauffage et/ou à un stripping de manière à obtenir un dégagement d'un effluent gazeux riche en H_2S et pauvre en CO_2 et à récupérer la solution aqueuse d'alcanolamine que l'on renvoie à l'étape d'absorption.

10 La Figure 3 schématise le fonctionnement de l'installation. Le gaz à traiter est envoyé à la partie inférieure de la colonne d'absorption 24 par la ligne 25 et il s'en échappe traité au sommet par la ligne 26 tandis que la solution absorbante, chargée en H_2S , en sort en fond par la ligne 27 pour être introduite à la partie supérieure de la colonne
15 28 (deuxième étape). La solution absorbante régénérée est récupérée, en fond de la colonne 28 dans la ligne 29, et est envoyée à la partie supérieure de la colonne 24 tandis que le gaz riche en H_2S s'échappe par la ligne 30.

20 Une installation de chauffage 31 et des pompes 32 et 33 sont représentées sur le schéma, mais l'ensemble des autres éléments annexes, nécessaire au fonctionnement, n'apparaissent pas.

On peut concevoir l'installation avec une ou plusieurs colonnes d'absorption et une ou plusieurs colonnes de régénération selon les cas à traiter.

25 On comprendra mieux l'avantage de l'invention en se reportant aux exemples comparatifs ci-dessous.

EXEMPLE 1 (Comparaison)

On traite dans une colonne à plateaux, de diamètre 20 cm et d'une hauteur de 3 mètres comportant trois étages, un gaz dont la composition
30 est la suivante : $N_2 = 5,7 \%$, $CO_2 = 88,4 \%$, $H_2S = 5,9 \%$ et dont le débit est de 25 Nm^3 /heure par une solution aqueuse de méthyl-diéthanolamine 2M dont le débit est de 90 litres par heure. On obtient en tête de la colonne un gaz dont la composition est la suivante : $N_2 = 6,4 \%$, $CO_2 = 92,52 \%$, $H_2S = 1,07 \%$ et en fond de colonne une solution qui est envoyée
35 à l'étape de régénération d'où l'on ressort un gaz dont le débit est de 2741 litres par heure et de composition : $CO_2 = 54,9 \%$, $H_2S = 45,10 \%$.

Les taux d'absorption, calculés à partir du gaz à l'entrée et des gaz produits à la régénération, sont respectivement de 83,8 % pour H_2S

et de 6,81 % pour CO_2 .

EXEMPLE 2 (Invention)

On opère dans une colonne comportant trois étages d'absorption, conforme à la Figure 2 ; en particulier chaque étage comprend 5 tubes de 20 mm de diamètre et de longueur 30 cm, chaque tube ayant à sa base un système de mise en rotation du gaz et du liquide, le diamètre de la colonne est d'environ 20 cm et sa hauteur de 2 mètres. Dans cette colonne, on traite un gaz de même composition que celui de l'exemple 1 avec un débit de $25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ par une solution aqueuse de méthyl-diéthanol-amine 2M dont le débit est de 90 litres/heure.

On obtient en tête de la colonne un gaz dont la composition est la suivante :

$$\text{N}_2 = 6,21 \% \quad \text{CO}_2 = 93,59 \% \quad \text{H}_2\text{S} = 0,196 \%$$

et un liquide qui est envoyé à l'étape de régénération d'où l'on ressort un gaz dont le débit est de 2070 l/heure et dont la composition est : $\text{H}_2\text{S} = 69 \%$ et $\text{CO}_2 = 31 \%$.

Les taux d'absorption sont respectivement de 97 % pour H_2S et de 2,9 % pour CO_2 .

La comparaison des résultats obtenus entre ces deux exemples montre que l'épuration de H_2S est notablement meilleure en utilisant la technique faisant l'objet de l'invention, tandis que la coabsorption de CO_2 est environ deux fois plus faible.

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de séparation sélective d'hydrogène sulfuré d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone dans lequel, dans une zone d'absorption, on met en contact le gaz
5 à traiter avec une solution aqueuse d'un agent absorbant sélectif pour l'hydrogène sulfuré de manière à séparer un gaz substantiellement débarrassé de l'hydrogène sulfuré et contenant la plus grande partie du dioxyde de carbone et une solution riche en hydrogène sulfuré qui est envoyée dans une zone de régénération où, de
10 manière connue, on sépare un gaz riche en H_2S et pauvre en CO_2 et une solution régénérée qui est recyclée à la première étape, caractérisé en ce que l'étape d'absorption est effectuée dans un appareil de contact comprenant de 1 à 10 étages, chaque étage étant constitué de tubes placés parallèlement dans lesquels le gaz et le
15 liquide s'écoulent à co-courant avec un mouvement tourbillonnaire créé par des moyens d'injection de type cyclonique, avec une vitesse de gaz comprise entre 3 et 30 mètres par seconde.
2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent absorbant sélectif est une alcanolamine tertiaire.
- 20 3. - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent absorbant est en solution aqueuse.
4. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration en agent absorbant est comprise entre 0,5 et 6 moles/litre.
- 25 5. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les tubes ont un diamètre compris entre 8 et 100 mm et une longueur comprise entre 5 et 100 fois le diamètre.
6. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'injecteur créant le mouvement tourbillonnaire dans les tubes est composé d'une
30 spirale fixe placée en bas de chaque tube.
7. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'admission du gaz par des ouvertures tangentielles crée le mouvement tourbillonnaire.
8. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que
35 les tubes et l'enveloppe forment un échangeur de chaleur qui permet d'éliminer la chaleur produite par la réaction d'absorption et de maintenir la température de l'ensemble au niveau désiré généralement compris entre 10 et 60 °C.

9. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape d'absorption est effectuée sous une pression comprise entre 1 et 50 atmosphères absolues.
10. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'appareil de contact comporte de 2 à 10 étages à travers lesquels le gaz et le liquide s'écoulent globalement à contre-courant.
11. - Dispositif utilisé dans le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 10, comportant une pluralité d'étages superposés, disposés dans une enveloppe étanche, sensiblement verticale, chaque étage comportant :
- (a) Trois plaques étanches, sensiblement horizontales et non-contigües, appelées respectivement A, B et C quand on les considère de haut en bas, l'espace délimité par les plaques A et B et l'enveloppe étant appelée M et l'espace délimité par les plaques B et C et l'enveloppe étant appelée N.
- (b) Une série (Z_1) de tubes parallèles disposés sensiblement verticalement, traversant de manière étanche l'espace M et s'ouvrant de part et d'autre des plaques A et B, chacun de ces tubes comportant dans sa partie inférieure un moyen d'injection de fluide de type cyclonique permettant de créer un mouvement tourbillonnaire ascendant du fluide dans ledit tube.
- (c) Une série (Z_2) de tubes traversant uniquement la plaque C, en nombre égal à celui des tubes de la série (b) et mettant en communication la partie inférieure de chaque tube de la série (Z_1), au-dessous du moyen d'injection de fluide, avec l'espace situé au-dessous de la plaque C.
- (d) Au moins un tube d'alimentation pour la solution aqueuse d'agent absorbant, ledit tube débouchant dans l'espace N.
- (e) Au moins un tube d'évacuation de la solution aqueuse d'agent absorbant, ledit tube s'ouvrant au-dessus de la plaque A et (f) des moyens permettant de faire circuler un fluide de réfrigération dans l'espace M, à l'extérieur des tubes de la série Z_1 , dispositif dans lequel l'espace situé au-dessus de la plaque A d'un étage (n) est commun avec l'espace situé au-dessous de la plaque C de l'étage immédiatement supérieur (n+1), et dans lequel l'extrémité supérieure du tube d'alimentation de l'espace N de l'étage (n) s'ouvre dans l'espace situé au-dessus de la plaque A de l'étage (n+1) et sert de tube d'évacuation pour la solution aqueuse dudit

- étage (n+1), le niveau supérieur des tubes de la série (Z_1) de l'étage (n) et le niveau supérieur du tube d'évacuation de l'étage (n) étant toutefois situés plus bas que le niveau inférieur des tubes de la série (Z_2) de l'étage (n+1), de manière à créer un
- 5 espace libre (L) pour la séparation du mélange gaz-liquide provenant desdits tubes de la série (Z_1) de l'étage (n).
12. - Dispositif selon la revendication 11, comportant en outre, à chaque étage, au moins un tube mettant en libre communication l'espace N d'un étage avec l'espace libre (L) situé au-dessus des tubes Z_1
- 10 du même étage, et au moins un tube traversant de manière étanche l'espace M et s'ouvrant à sa première extrémité au-dessus de la plaque A, à un niveau égal ou inférieur à celui de l'ouverture du tube d'évacuation du même étage, et à sa seconde extrémité au-dessous de la plaque B du même étage.
- 15 13. - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans lequel le moyen d'injection de fluide situé au bas des tubes de la série Z_1 est constitué par une spirale fixe.

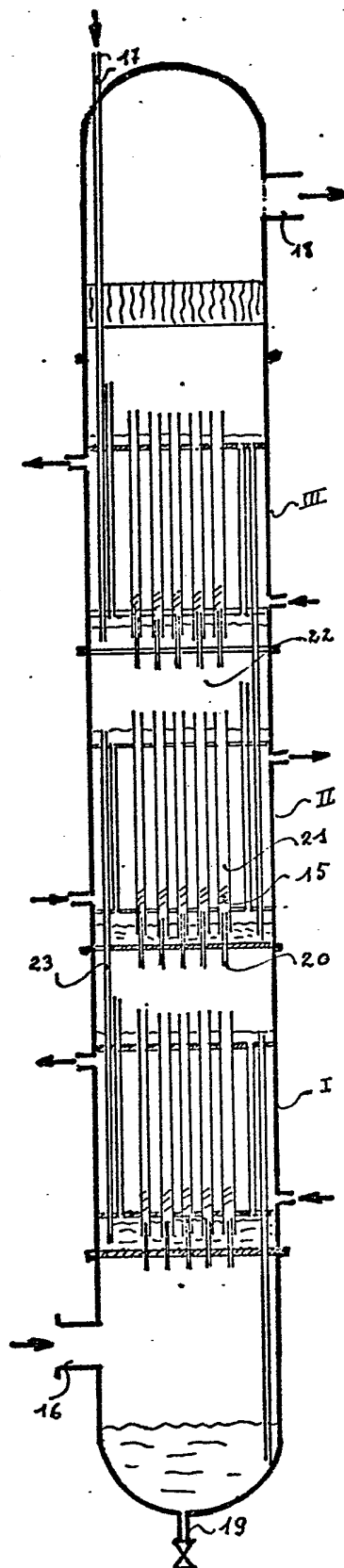


Fig. 2

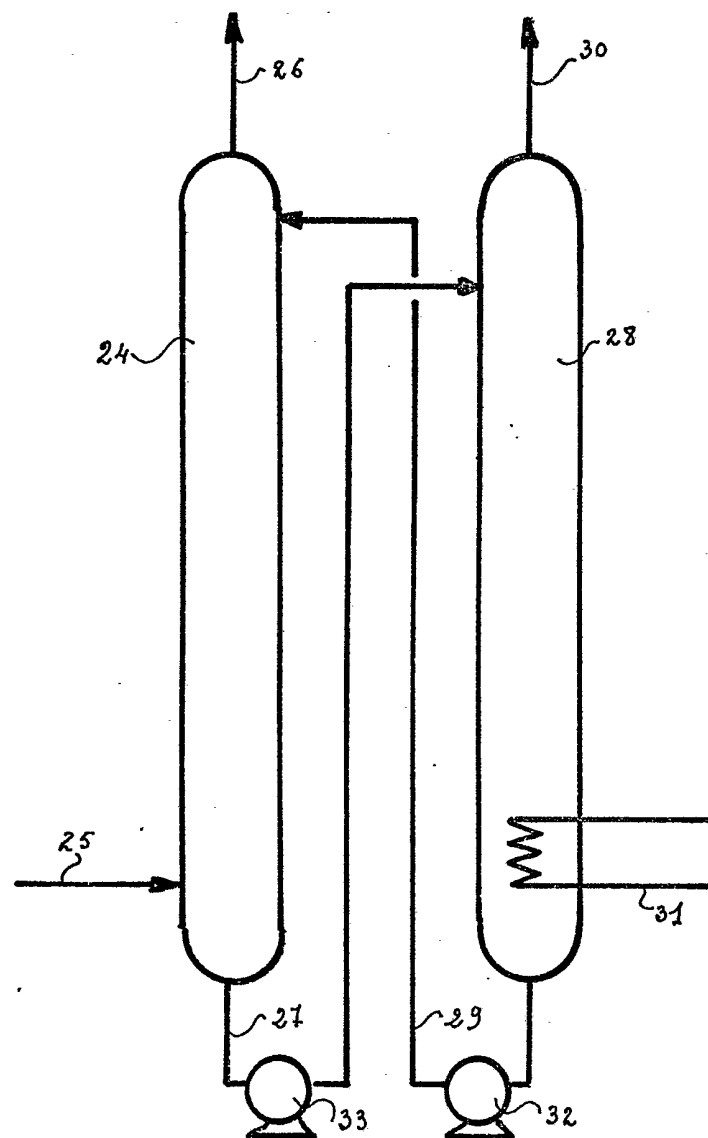


Fig. 3