



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2000/06/08

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2000/12/10

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/02/16

(30) Priorité/Priority: 1999/06/10 (FR99/07360)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 17/05* (2006.01),
B01D 53/14 (2006.01), *B01D 53/52* (2006.01),
B01J 31/40 (2006.01), *B01J 8/00* (2006.01),
B01J 8/22 (2006.01), *C10L 3/10* (2006.01)

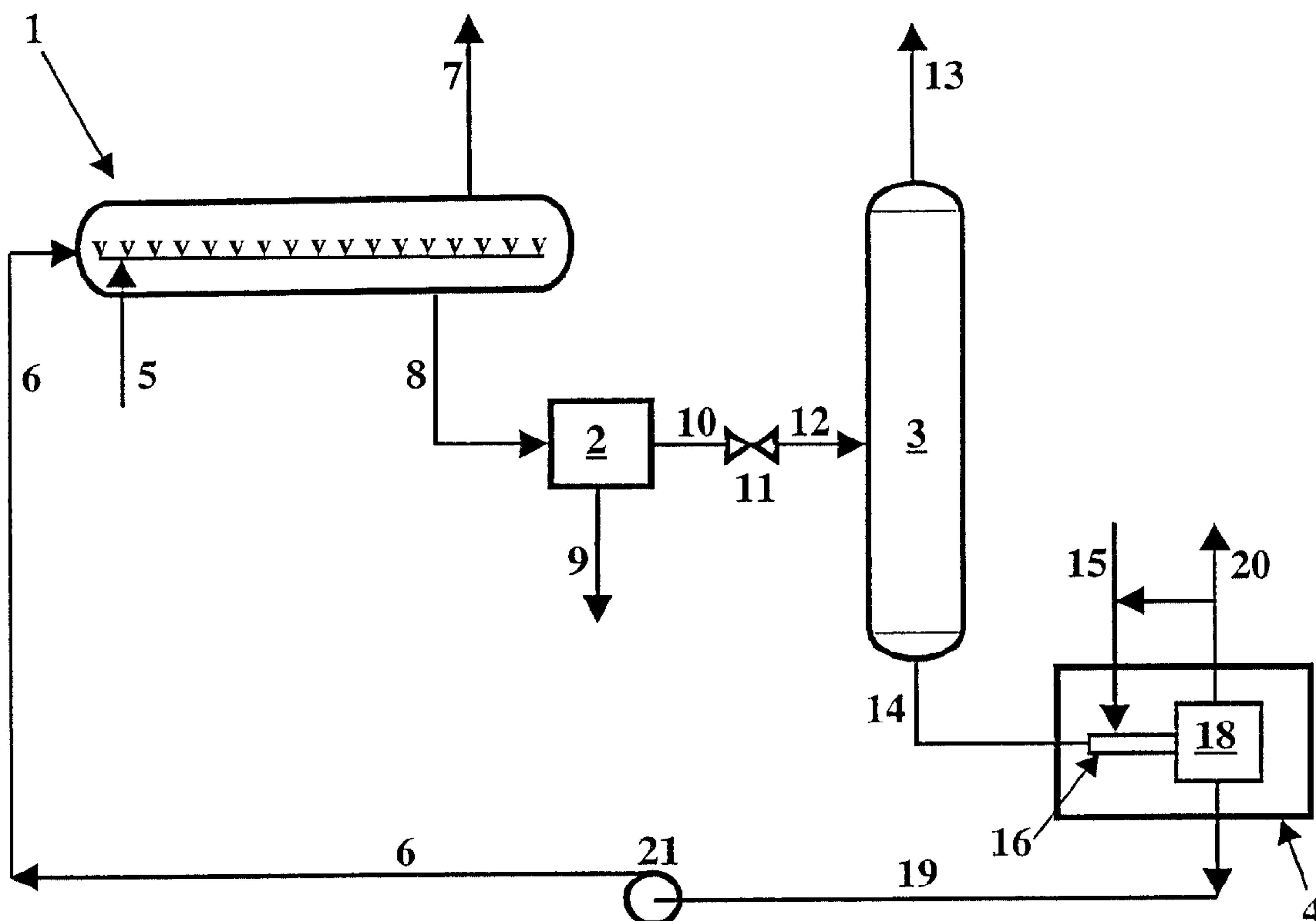
(72) Inventeurs/Inventors:
BARRERE-TRICCA, CECILE, FR;
STREICHER, CHRISTIAN, FR;
VILTARD, JEAN-CHARLES, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE ET DISPOSITIF DE TRAITEMENT D'UN GAZ CONTENANT DE L'HYDROGENE SULFURE, COMPORTANT UNE ETAPE DE REGENERATION DE LA SOLUTION CATALYTIQUE AU MOYEN D'UN EJECTEUR

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR THE TREATMENT OF A GAS CONTAINING HYDROGEN SULFIDE, COMPRISING A STAGE FOR REGENERATING THE CATALYTIC SOLUTION USING AN EJECTOR



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré comportant les étapes suivantes : • on met en contact la charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré avec une solution catalytique dans des conditions

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, et où on récupère d'une part un effluent gazeux pratiquement exempt d'hydrogène sulfuré et d'autre part une solution catalytique au moins partiellement réduite contenant du soufre élémentaire, • on sépare le soufre élémentaire solide de la solution catalytique réduite, et • on régénère la solution catalytique réduite en mettant en contact la solution catalytique en circulation avec un gaz contenant de l'oxygène, dans des conditions adaptées pour obtenir une dispersion du gaz en très fines bulles dans la solution catalytique, en augmentant la vitesse de circulation de ladite solution.

PRECIS DE LA DIVULGATION :

Procédé de désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré comportant les étapes suivantes :

- on met en contact la charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré avec une solution catalytique dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, et où on récupère d'une part un effluent gazeux pratiquement exempt d'hydrogène sulfuré et d'autre part une solution catalytique au moins partiellement réduite contenant du soufre élémentaire,
- on sépare le soufre élémentaire solide de la solution catalytique réduite, et
- on régénère la solution catalytique réduite en mettant en contact la solution catalytique en circulation avec un gaz contenant de l'oxygène, dans des conditions adaptées pour obtenir une dispersion du gaz en très fines bulles dans la solution catalytique, en augmentant la vitesse de circulation de ladite solution.

PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE TRAITEMENT D'UN GAZ CONTENANT DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ, COMPORTANT UNE ÉTAPE DE REGENERATION DE LA SOLUTION CATALYTIQUE AU MOYEN D'UN EJECTEUR

La présente invention a pour objet un procédé de traitement par une solution catalytique d'un gaz sous pression contenant au moins de l'hydrogène sulfuré au cours duquel l'étape de récupération du soufre peut être réalisée à haute pression et au cours duquel la solution catalytique est régénérée avec un gaz contenant de l'oxygène et un dispositif permettant de disperser ce gaz en fines gouttelettes à l'intérieur de la solution.

Le procédé selon l'invention s'applique notamment à la régénération à l'air de la solution catalytique, au cours d'un procédé « rédox » de désulfuration d'un gaz contenant au moins de l'hydrogène sulfuré. Au cours de ce procédé on utilise une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant dans des conditions appropriées pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction simultanée du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur. On récupère d'une part un effluent gazeux quasiment exempt d'hydrogène sulfuré et d'autre part une solution catalytique au moins partiellement réduite contenant du soufre élémentaire. Le soufre élémentaire solide est séparé de la solution catalytique partiellement réduite. Une partie au moins de ladite solution catalytique partiellement réduite débarrassée de la majorité du soufre élémentaire solide peut être détendue au moins partiellement. Ladite solution au moins partiellement détendue est régénérée à l'air par entraînement naturel d'air dans une zone de régénération constituée d'au moins un éjecteur associé à au moins un séparateur gaz/liquide.

L'art antérieur décrit de nombreux procédés « rédox » permettant d'éliminer l'hydrogène sulfuré. Ces procédés présentent quelques inconvénients.

En général il est connu de mettre la solution catalytique partiellement réduite contenant le soufre élémentaire solide en contact avec de l'air à pression atmosphérique pour régénérer ladite solution, et de récupérer le soufre par flottation et/ou décantation. Lorsque le gaz à désulfurer est à haute pression, une détente préalable de la solution catalytique réduite contenant le soufre solide est donc généralement effectuée. Cette détente provoque un dégazage de la solution catalytique réduite qui est généralement à l'origine de problèmes de moussage et de colmatage (liés à la présence simultanée de soufre solide et de gaz dissous) qui peuvent conduire à des arrêts des unités.

L'étape de séparation se faisant en principe après l'étape de détente, l'étape de détente concerne donc généralement la totalité de la solution catalytique réduite. Une quantité importante d'énergie est donc nécessaire pour recomprimer la totalité de la solution après l'étape de régénération.

5 La régénération à l'air de la solution catalytique réduite se fait généralement par injection d'air à l'aide d'un diffuseur et au fond d'un réacteur contenant ladite solution à régénérer (soufflante d'air), comme décrit par exemple dans le brevet N° 97/15 520 du demandeur. Cette façon de procéder n'est cependant pas optimale. En effet, un tel réacteur est généralement de grande taille par rapport aux autres appareils du dispositif car la vitesse
10 de régénération de la solution catalytique est contrôlée le plus souvent en grande partie par le transfert de l'oxygène de l'air vers le liquide donc par la surface gaz/liquide développée. D'autre part, l'énergie nécessaire pour les compresseurs à air peut être importante.

L'art antérieur est par ailleurs décrit par les brevets suivants : US.A.5.753.189,
15 WO 96 29289 A, DE 3444252 A, US.A.4.859.436 et US.A.4.532.118. Cependant, aucun de ces documents ne décrit et ne suggère, seul ou en combinaison, un procédé de désulfuration d'une charge contenant au moins de l'hydrogène sulfuré dans lequel une partie au moins de la solution catalytique réduite issue de l'étape (b) de séparation du soufre élémentaire de la solution catalytique réduite est détendue, de façon à dégazer la solution à régénérer, jusqu'à
20 une pression permettant de faire fonctionner de manière autonome le dispositif d'entraînement naturel d'air dans le régénérateur. Ce dispositif est un éjecteur.

Le procédé selon l'invention propose une nouvelle approche de récupération du soufre et de régénération de la solution catalytique qui offre notamment pour avantages :

- 25
- d'éviter les problèmes de moussage et de colmatage liés à la présence simultanée de soufre solide et de gaz dissous dans la solution catalytique réduite,
 - de minimiser la dépense en énergie nécessaire à la recompression de la solution catalytique régénérée,
 - de minimiser la taille de la zone de régénération de la solution catalytique et de réduire les
30 dépenses en énergie dans cette zone.

La présente invention concerne un procédé de désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré comportant au moins les étapes suivantes :

- a) on met en contact la charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré avec une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur (étape d'absorption), et on récupère d'une part un effluent gazeux pratiquement exempt d'hydrogène sulfuré et d'autre part une solution catalytique au moins partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire,
- b) on sépare le soufre élémentaire solide de la solution catalytique réduite,
- c) on régénère la solution catalytique réduite dans une zone de régénération,
- 10 d) on recycle au moins une partie de la solution catalytique régénérée vers une étape de mise en contact de la solution régénérée avec une charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré.

Il est caractérisé en ce que l'on détend une partie au moins de la solution catalytique réduite et débarrassée de la majorité du soufre élémentaire issue de l'étape (b), on évacue les gaz produits lors de la détente et on réalise l'étape c) de régénération de la solution catalytique réduite détendue en mettant en contact la solution catalytique en circulation, avec un gaz contenant de l'oxygène au moyen d'au moins un éjecteur dans ladite zone de régénération.

20 L'étape c) de régénération est alors réalisée en mettant en contact la solution catalytique en circulation avec le gaz contenant de l'oxygène, dans des conditions adaptées pour obtenir une dispersion du gaz en très fines bulles dans la solution catalytique, en augmentant la vitesse de circulation de ladite solution.

Avantageusement, on peut séparer le gaz en excès contenant de l'oxygène de la solution catalytique, dans la zone de régénération.

On peut utiliser l'éjecteur dans des conditions telles que le rapport gaz de régénération sur liquide soit avantageusement compris entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,5 et 5.

La charge gazeuse peut être à une pression comprise entre 0,1 et 22 MPa relatif et de préférence entre 4 et 10 MPa.

30 On peut fractionner ladite solution catalytique réduite et appauvrie en soufre élémentaire issue de l'étape b), en une fraction majoritaire F_1 et une fraction minoritaire F_2 et on recycle la fraction majoritaire F_1 non détendue vers l'étape d'absorption a).

On effectue par exemple une mesure de potentiel de ladite solution catalytique partiellement réduite avant l'étape de fractionnement et on détermine les fractions F_1 et F_2 , et

on contrôle la quantité desdites fractions afin de conserver le ratio des ions ferriques aux ions ferreux sensiblement égal à 20.

On peut opérer l'étape de séparation b) à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa.

5 On effectue par exemple une étape de séparation gaz/liquide après l'étape de régénération de la solution catalytique pour éliminer le gaz en excès dans la zone de régénération.

On peut utiliser une solution aqueuse comme solution catalytique pour l'étape a).

10 La solution aqueuse catalytique est par exemple une solution de métal polyvalent chélaté, telle qu'une solution aqueuse de fer chélaté produite par exemple à partir de fer ferreux ou ferrique tel que les sulfates, les nitrates, le thiosulfate, le chlorure, l'acétate, l'oxalate, les phosphates, les sels solubles de fer et d'ammonium ou de potassium, tels que le sulfate de fer ferreux et d'ammonium, l'oxalate ferrique d'ammonium, l'oxalate ferrique de potassium.

15 On utilise par exemple des agents chélatants seuls ou en mélange, tels que des composés organiques connus pour leurs propriétés complexantes, par exemple l'acétylacétone, l'acide citrique, l'acide salicyclique, l'acide sulfosalicyclique, le tiron (acide catéchodisulfonique), le dimercapto-2-3 propanol et les aminoacides tels que l'EDTA (acide éthylènediamine tétraacétique), l'HEDTA (acide hydroxy2éthylènediamine triacétique), le
20 NTA (acide nitrilotriacétique), le DCTA (acide diamino-1-2 cyclohexane tétraacétique), le DPTA (acide diéthylènetriamine pentaacétique), l'IDA (acide imonodiacétique).

La solution catalytique est par exemple une solution organique.

On utilise par exemple une solution organique constituée (i) d'un solvant sélectionné parmi les produits suivants : N-méthyl pyrrolidine, N-formylmorpholine, morpholine, diméthyl
25 sulfoxide, sulfolane, diméthyl formamide, propylène carbonate, 1,4-dioxane, 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone, propylène glycol méthyl éther, 2-butoxyéthanol, 4-méthyl-2-pentanone, 2,4 pentanedione, seuls ou en mélanges, et (ii) d'un métal polyvalent chélaté de formule ML_3 où L est de la forme $R_1COCH_2COR_2$ avec R_1 et R_2 sélectionnés parmi les groupes CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , CF_3 , C_4H_9S , et M est un métal polyvalent qui existe dans au moins deux états
30 d'oxydation.

Selon une variante de mise en œuvre on lave à l'eau le soufre issu de l'étape de séparation b) pour récupérer la solution catalytique.

L'invention concerne aussi un dispositif permettant de désulfurer une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré, ledit dispositif comportant au moins une zone de mise en contact de ladite charge gazeuse avec une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, un dispositif de séparation du soufre élémentaire solide de ladite solution catalytique réduite, une zone de régénération de ladite solution catalytique réduite, ladite zone de régénération comportant des moyens d'aspiration d'un gaz de régénération comportant de l'oxygène.

Il est caractérisé en ce qu'il comporte au moins un moyen de détente (11) de ladite solution disposé après ledit dispositif de séparation (2), un moyen de séparation des gaz produits et au moins un éjecteur (16) disposé dans la zone de régénération, adapté à obtenir la dispersion du gaz de régénération en très fines bulles dans ladite solution.

L'éjecteur peut être relié à un dispositif de séparation gaz/liquide.

La zone de mise en contact comporte par exemple au moins un réacteur/contacteur choisi parmi la liste suivante : réacteur avec garnissage vrac ou structuré, mélangeur statique, impacteur à jets turbulents, hydro-éjecteur, atomiseur, contacteur à fils, colonne à bulles.

Le procédé et le dispositif peuvent être appliqués à la désulfuration d'un gaz naturel.

D'autres avantages et caractéristiques selon l'invention seront mieux compris à la lecture de la description ci-après de modes de réalisation décrits à titres d'exemples non limitatifs, en se référant aux dessins annexés où :

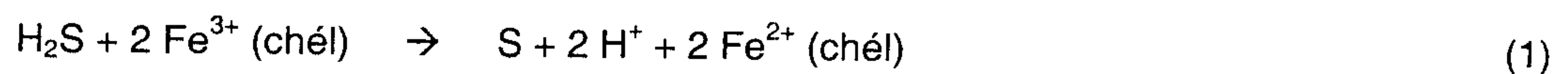
- la figure 1 schématise un agencement des appareils nécessaires pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 2 schématise une variante du procédé de la figure 1 où une partie de la solution catalytique est recyclée avant détente vers la zone d'absorption,
- la figure 3 schématise une variante du procédé de la figure 1 où le gaz à traiter est à basse pression,
- la figure 4 schématise une variante du procédé de la figure 1 où le gaz à traiter est contacté à co-courant avec la solution catalytique, et

- la figure 5 schématise une variante du procédé de la figure 1 où le soufre produit, imbibé de solution catalytique, est lavé à l'eau, puis la solution catalytique diluée est traitée afin de reconcentrer ladite solution catalytique et éventuellement éliminer des ions.

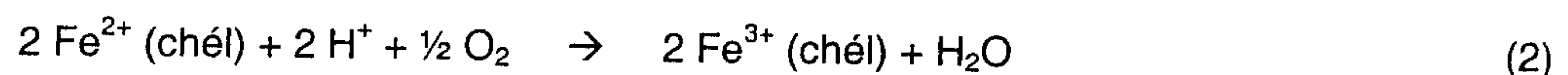
5 De manière à illustrer les étapes du procédé selon l'invention, les descriptions des figures et les exemples qui suivent sont donnés pour des procédés de désulfuration de gaz contenant au moins de l'hydrogène sulfuré où l'on utilise une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, par exemple une solution de fer chélaté, pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à
10 un degré d'oxydation inférieur. On récupère d'une part un effluent gazeux appauvri en hydrogène sulfuré et d'autre part la solution catalytique au moins partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire.

15 Le procédé de désulfuration peut comporter les deux étapes d'oxydo-réduction suivantes:

- dans une première étape (étape d'absorption), l'hydrogène sulfuré présent dans le gaz à traiter réagit avec des ions ferriques chélatés selon la réaction :



- 20 • dans une deuxième étape (étape de régénération), les ions ferreux obtenus sont réoxydés par l'oxygène de l'air suivant la réaction :



25 Le dispositif pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention dont une variante de mise en œuvre est décrite à la figure 1 permet de traiter du gaz à haute pression. Il comporte une enceinte 1 de mise en contact du gaz à traiter avec la solution catalytique, où s'effectue l'oxydo-réduction suivant la réaction (1), un dispositif de séparation 2 du soufre élémentaire solide produit, un dispositif de détente tel qu'une vanne de détente 11 suivi d'une zone de flash 3 comportant par exemple un ballon de flash, et une enceinte 4 de régénération à l'air
30 de la solution catalytique.

L'enceinte de mise en contact ou absorbeur 1 est équipée d'un conduit 5 d'amenée du gaz à traiter contenant au moins de l'hydrogène sulfuré, d'un conduit d'introduction 6 de la solution catalytique, d'un conduit 7 d'évacuation du gaz épuré au moins en majorité de l'hydrogène sulfuré et d'un conduit 8 d'évacuation de la solution catalytique partiellement

réduite et contenant du soufre élémentaire produit au cours de la réaction d'oxydo-réduction (1).

Le conduit 8 est relié au dispositif de séparation 2 qui peut être constitué par un filtre adapté à réaliser une séparation « soufre élémentaire solide / solution catalytique » à haute pression, par exemple supérieure à 0,5 MPa. En sortie du dispositif de séparation 2, le soufre élémentaire solide est évacué par un conduit 9, alors que la solution catalytique partiellement réduite et épurée en majorité du soufre élémentaire solide est envoyée par un conduit 10 vers la vanne de détente 11. Cette détente produit un dégazage de la majeure partie des produits dissous à haute pression dans ladite solution catalytique partiellement réduite (hydrocarbures légers, CO₂, produits organiques soufrés). Les gaz récupérés peuvent être utilisés comme fuel gaz, ce qui permet d'une part de ne pas polluer l'atmosphère et d'autre part de les valoriser. La détente partielle se fait jusqu'à une pression permettant de faire fonctionner de manière autonome le dispositif d'entraînement naturel d'air (éjecteur), par exemple 0,05 à 0,9 MPa relatif et de préférence 0,1 à 0,5 MPa relatif. En sortie de la vanne de détente on a un mélange formé de la solution catalytique partiellement réduite et partiellement détendue, et des produits provenant du dégazage.

Ce mélange est introduit par un conduit 12 dans le ballon de flash 3. En tête du ballon de flash 3, on récupère par un conduit 13 des produits provenant du dégazage, et par un conduit 14 en fond du ballon flash 3 la solution catalytique partiellement réduite et partiellement dégazée. La solution catalytique partiellement réduite et partiellement dégazée peut alors être mise en contact avec un gaz comportant de l'oxygène et permettant de régénérer la solution, sans risque d'explosion dû à la présence simultanée d'oxygène et d'hydrocarbure. Le gaz de régénération est par exemple de l'air.

La solution catalytique réduite et dégazée est envoyée vers la zone de régénération à l'air 4 par le conduit 14.

Cette zone comporte par exemple au moins un dispositif 16 adapté pour obtenir la dispersion de l'air en fines bulles dans la solution catalytique à régénérer. Ce dispositif est par exemple un éjecteur 16 associé à un séparateur gaz-liquide 18. Cette zone 4 est aussi pourvue d'un conduit 15 d'aspiration de l'air permettant la régénération de la solution catalytique, d'un conduit 20 d'évacuation de l'air en excès qui n'a pas réagi et d'un conduit 19 d'évacuation de la solution catalytique régénérée. La solution catalytique régénérée et évacuée par le conduit 19 est ensuite reprise et recomprimée par une pompe 21, à une pression sensiblement identique à celle de l'absorbeur, et recyclée par le conduit 6 vers l'enceinte de mise en contact 1. L'éjecteur 16 a une forme choisie pour obtenir une

augmentation de la vitesse de circulation de la solution catalytique à régénérer. Il comporte par exemple un passage de circulation qui présente une section de passage réduite de façon à augmenter la vitesse de circulation d'une valeur u_1 à une valeur u_2 . Ceci entraîne une diminution de la pression de la solution catalytique d'une valeur initiale P_1 à une valeur P_2 et
5 génère des contraintes de cisaillement importantes, conduisant à l'aspiration par le conduit 15 et à la dispersion en très fines bulles de l'air.

La surface de contact gaz-liquide développée est très grande, ce qui permet un transfert très rapide de l'oxygène contenu dans l'air vers la solution catalytique. En sortie d'éjecteur on a un jet diphasique turbulent contenant des bulles de gaz très finement
10 dispersées.

La solution catalytique est introduite dans l'éjecteur 16 à une valeur de pression P_1 supérieure à la pression atmosphérique, et de préférence au moins égale à 0,3 MPa relatif.

L'éjecteur 16 peut être un hydro-éjecteur commercialisé par la société Biotrade. Un tel dispositif de régénération à l'air de la solution catalytique, utilisant un éjecteur présente
15 notamment les avantages suivants : des gains en investissement, en taille et en énergie.

L'enceinte de mise en contact (1) comporte par exemple au moins un réacteur/contacteur choisi parmi la liste suivante : réacteur à garnissage structuré ou vrac, mélangeur statique, impacteur à jets turbulents, hydro-éjecteur, atomiseur, contact à fils, colonne à bulles.
20

La séparation du soufre élémentaire solide réalisée à haute pression selon le procédé de l'invention permet, par rapport à l'art antérieur, d'éviter les problèmes de moussage et de colmatage liés à la présence simultanée de soufre solide et de gaz dissous dans la solution catalytique réduite.

L'étape de séparation est par exemple réalisée en utilisant un filtre haute pression tel que celui décrit dans le brevet US 5,435,911. Le dispositif adapté à la séparation du soufre comporte par exemple des cartouches filtrantes sur lesquelles les particules de soufre élémentaire solide se déposent. Les cartouches filtrantes sont par exemple regroupées en plusieurs registres de filtration qui fonctionnent en alternance. Le soufre déposé est ensuite
25 récupéré par débatissage des cartouches filtrantes à l'aide d'un contre-courant liquide (débatissage humide) ou gazeux (débatissage à sec). L'opération de débatissage des cartouches d'un registre peut-être commandée lorsque l'épaisseur des gâteaux formés est telle que la différence de pression sur les cartouches en filtration devient élevée, par exemple comprise entre 0,1 et 0,4 MPa. Pendant l'opération de débatissage, le registre concerné ne
30

joue pas son rôle de filtre et la solution continue d'être filtrée sur les autres registres. Le soufre est récupéré sous une forme d'un gâteau ou sous la forme d'une bouillie. Le dispositif de filtration est choisi pour fonctionner à une valeur de pression comprise entre 0,1 et 20 MPa.

5 Avantageusement, le soufre solide est séparé de la solution catalytique partiellement réduite avant l'étape de régénération de ladite solution au moyen d'un éjecteur. Ceci permet de profiter de la formation de bulles de gaz très fines sans avoir de problème de moussage.

La figure 2 schématise une variante de mise en oeuvre du procédé.

10 Elle s'applique particulièrement bien lorsque la solution catalytique est peu réduite après l'étape d'oxydo-réduction (1). Elle s'applique notamment lorsque le rapport du débit des ions ferriques présents dans la solution catalytique sur le débit de l'hydrogène sulfuré est relativement élevé et au moins supérieur à 10.

Par rapport au schéma de la figure 1, cet exemple de réalisation comprend un
15 dispositif 22 permettant de fractionner la solution catalytique réduite et appauvrie en soufre élémentaire solide issue du dispositif de séparation 2, en une fraction majoritaire F_1 et une fraction minoritaire F_2 . Le dispositif 22 est disposé après le dispositif de séparation 2.

La fraction majoritaire non détendue F_1 est envoyée par un conduit 23, une pompe
20 24 et un conduit 25 vers l'entrée de l'absorbeur 1. Cette fraction est mélangée à la solution catalytique régénérée provenant du conduit 6.

La fraction minoritaire F_2 passe par le conduit 27, est détendue à travers la vanne 11 et envoyée vers le ballon flash 3 puis la zone de régénération 4.

Au niveau du dispositif de fractionnement 22, il est possible de disposer des moyens
25 de mesure du potentiel de la solution catalytique réduite et des moyens de contrôle des proportions des fractions F_1 et F_2 de façon à conserver le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} à une valeur donnée.

Une telle manière de procéder permet avantageusement de détendre une fraction de la solution catalytique régénérée et ainsi de minimiser l'énergie de recompression nécessaire assurée dans la pompe de recyclage 21.

30

La figure 3 schématise une variante du procédé décrit à la figure 1, où le gaz à traiter est à une pression comprise par exemple entre 0,1 et 1 MPa et de préférence entre 0,4 et 0,5 MPa.

Dans ce cas, la solution catalytique partiellement réduite débarrassée de la majorité du soufre élémentaire solide est directement envoyée par un conduit 10 dans la zone de régénération 4. La vanne de détente 11 ainsi que le ballon de flash 3 ne sont pas dans ce cas nécessaires. Sans sortir du cadre de l'invention, il est possible, comme sur la figure 2, d'utiliser un dispositif de fractionnement 22 après le dispositif de séparation 2. La fraction majoritaire F_1 et la fraction minoritaire F_2 obtenues sont ensuite traitées selon le schéma donné à la figure 2.

La figure 4 schématise une variante de mise en oeuvre du procédé selon l'invention où l'étape d'absorption (réaction d'oxydo-réduction selon le schéma (1)) est effectuée en faisant circuler le gaz à traiter et la solution catalytique à co-courant.

Du haut vers le bas lorsque le réacteur est dans une position verticale. D'autres types de contacteurs peuvent sans sortir de l'invention être utilisés, dans différentes positions horizontales, verticales avec des circulations de fluides à co-courant ou à contre-courant, ascendants ou descendants.

Pour cela, la zone d'absorption ou enceinte 1 (figure 1) comporte une colonne 30 adaptée pour fonctionner à co-courant. La colonne 30 est munie dans sa partie supérieure d'au moins un conduit 31 permettant d'introduire la solution catalytique, d'au moins un conduit 32 d'amenée du gaz à traiter, et dans sa partie inférieure d'un conduit 33 d'évacuation d'un mélange formé du gaz quasiment exempt d'hydrogène sulfuré, de la solution catalytique au moins partiellement réduite et de soufre élémentaire produit lors de la réaction d'oxydo-réduction (1). Le mélange peut se présenter sous la forme d'une émulsion.

Le conduit 33 est relié à un ballon séparateur 34 en sortie duquel on évacue en tête par un conduit 35 le gaz épuré et en fond par un conduit 36 un mélange composé de la solution catalytique réduite et de soufre élémentaire solide.

Ce mélange est envoyé au dispositif de séparation 2, en sortie duquel le soufre est évacué par un conduit 37, alors que la solution catalytique réduite est envoyée par un conduit 38 à l'étape de détente à travers la vanne 11. La solution catalytique réduite et détendue est introduite dans un ballon flash 3 qui permet d'évacuer les gaz produits lors de la détente en tête de ballon flash par un conduit 39. La solution catalytique réduite et détendue peut être envoyée par un conduit 40 à une étape de stripage complémentaire, le conduit 40 débouchant de préférence dans la partie supérieure d'une colonne de stripage 41.

La colonne de stripage 41, comporte au niveau de sa partie inférieure par exemple, un conduit 44 qui va permettre d'introduire un gaz de stripage, tel que de l'air ou du gaz traité.

On évacue en tête de colonne de stripage par un conduit 42 le gaz de stripage avec
5 les gaz dissous dans la solution catalytique, tels que les hydrocarbures CH_4 , C_2H_6 ..., les BTX, le CO_2 , les molécules organiques soufrées... et en fond de la colonne de stripage par un conduit 43 la solution catalytique réduite et stripée.

Cette solution catalytique réduite est ensuite envoyée dans la zone de régénération 4 à l'air. Elle est introduite par le conduit 43 dans l'éjecteur 16 et l'air est aspiré naturellement
10 par le conduit 15. L'éjecteur est par exemple suivi d'un ballon séparateur gaz-liquide 18. L'air en excès non utilisé au cours de la réaction d'oxydo-réduction selon l'équation (2) est évacué du ballon séparateur gaz-liquide 18 par un conduit 20 qui le recycle, au moins en partie, dans le conduit 15, ce qui évite d'envoyer des polluants dans l'atmosphère. La solution catalytique régénérée à l'air est évacuée du ballon séparateur gaz-liquide par un conduit 19 et remise à
15 une pression sensiblement identique à celle de l'absorbeur 30 par une pompe 21 et recyclée par le conduit 31 en tête de l'absorbeur 30.

Ce mode de mise en œuvre permet avantageusement d'augmenter la quantité de gaz dissous qui sont récupérés. Les gaz issus des conduits 39 et 42 peuvent être combinés
20 et envoyés pour être utilisés comme fuel gas.

La figure 5 schématise une variante de mise en œuvre du procédé décrit à la figure 1, dans laquelle le soufre produit après séparation est lavé à l'eau, puis la solution catalytique
25 diluée est traitée par osmose inverse ou nanofiltration.

Après l'étape de séparation, le soufre produit est encore imbibé d'une quantité importante de solution catalytique partiellement réduite (de l'ordre de 20 à 50 %). Dans le cas où le gaz à traiter est concentré en hydrogène sulfuré, la quantité de soufre produit peut être grande et donc les pertes en solution catalytique importantes. De plus, la
30 solution catalytique contient des ions de faible poids moléculaire, provenant de réactions secondaires.

Afin de limiter les pertes de solution catalytique avec le soufre produit, ce dernier est envoyé, par une ligne 9 à une étape de lavage constituée par exemple d'un équipement 45 de lavage à l'eau du soufre et de séparation du soufre lavé et de la solution catalytique diluée
35 obtenue après lavage, d'une arrivée d'eau 46, d'une sortie 47 du soufre débarrassé au moins

en partie de la solution catalytique qui l'imbibait et d'une sortie 48 de la solution catalytique diluée. Ladite solution catalytique diluée est envoyée par le conduit 48 au niveau de la ligne 6. Le mélange issu des lignes 6 et 48 est envoyé par la ligne 49 dans la pompe haute pression 21 qui recomprime la solution catalytique à une pression sensiblement identique à celle de l'absorbeur. Au moins une partie de la solution catalytique recomprimée peut être envoyée par une ligne 50 à une étape de traitement 51 par osmose inverse ou nanofiltration constituée d'au moins une membrane 52. Ladite membrane 52 est choisie pour ne laisser passer que des molécules d'eau (osmose inverse) ou des molécules d'eau et des ions de faible poids moléculaire provenant des réactions secondaires (nanofiltration). En revanche, la membrane ne laisse pas passer le catalyseur (métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant). Une partie de l'eau et éventuellement une partie des ions provenant des réactions secondaires sont évacués par la ligne 53 et la solution catalytique reconcentrée et éventuellement débarrassée en partie desdits ions est renvoyée par une ligne 56 et la ligne 6 à l'étape d'absorption. Une ligne de by-pass 55 permet grâce à une vanne 54 par exemple de régler la fraction de solution catalytique diluée traitée par osmose inverse ou nanofiltration.

La force motrice d'une séparation par osmose inverse ou nanofiltration étant la pression, une pompe est généralement placée avant la membrane pour comprimer la solution à traiter. Avantageusement, selon le procédé de l'invention, la solution catalytique étant sous pression, il est inutile de rajouter une pompe, ce qui conduit à un gain en investissement et en énergie.

Un autre avantage de ce dispositif est que la présence d'une étape d'osmose inverse ou de nanofiltration permet d'éliminer l'eau en excès susceptible de s'accumuler dans l'unité et ainsi de contrôler la teneur en catalyseur de la solution catalytique. Les apparitions d'eau, autres que celles provenant du lavage du soufre, comme la formation d'eau par réaction chimique dans l'absorbeur ou l'eau de condensation, peuvent ainsi être évacuées par osmose inverse ou nanofiltration.

Le dispositif de lavage du soufre et de séparation par osmose inverse ou nanofiltration peut également s'appliquer dans d'autres procédés ou en utilisant d'autres équipements, par exemple avec les dispositifs schématisés sur la figure 2 ou sur la figure 4.

Sans sortir du cadre de l'invention le procédé selon l'invention peut aussi s'appliquer dans d'autres procédés ou en utilisant d'autres équipements.

La solution catalytique utilisée est par exemple une solution aqueuse de métal polyvalent chélaté, par exemple une solution aqueuse de fer chélaté produite par exemple à partir de fer ferreux ou ferrique tel que les sulfates, les nitrates, le thiosulfate, le chlorure,

l'acétate, l'oxalate, les phosphates, les sels solubles de fer et d'ammonium ou de potassium, tels que le sulfate de fer ferreux et d'ammonium, l'oxalate ferrique d'ammonium, l'oxalate ferrique de potassium, etc... On peut utiliser des agents chélatants seuls ou en mélange, tels que des composés organiques connus pour leurs propriétés complexantes, par exemple
 5 l'acétylacétone, l'acide citrique, l'acide salicyclique, l'acide sulfosalicyclique, le tiron (acide catéchodisulfonique), le dimercapto-2-3 propanol et les aminoacides comme par exemple l'EDTA (acide éthylènediamine tétraacétique), l'HEDTA (acide hydroxy-2-éthylènediaminotriacétique), le NTA (acide nitrilotriacétique), le DCTA (acide diamino-1-2 cyclohexane tétraacétique), le DPTA (acide diéthylènetriamine pentaacétique),
 10 l'IDA (acide imonodiacétique).

La solution catalytique peut être une solution organique, comme décrite par exemple dans le brevet US 5,698,172, constituée (i) d'un solvant sélectionné parmi les produits suivants : N-méthyl pyrrolidine, N-formylmorpholine, morpholine, diméthyl sulfoxyde, sulfolane, diméthyl formamide, propylène carbonate, 1,4-dioxane, 4-hydroxy-4-méthyl-2-
 15 pentanone, propylène glycol méthyl éther, 2-butoxyéthanol, 4-méthyl-2-pentanone, 2,4 pentanedione, seuls ou en mélanges, et (ii) d'un métal polyvalent chélaté de formule ML_3 où L est la forme $R_1COCH_2COR_2$ avec R_1 et R_2 sélectionnés parmi les groupes CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , CF_3 , C_4H_9S et M est un métal polyvalent qui existe dans au moins deux états d'oxydation.

20 Les exemples donnés ci-après illustrent plusieurs variantes de réalisation du procédé selon l'invention.

Exemple 1 (figure 1) :

25 Un gaz contenant du méthane, 5% de CO_2 , 5000 ppm volume d' H_2S et 30 ppm volume de CH_3SH , est introduit par le conduit 5 dans un absorbeur, par exemple un mélangeur statique 1. À l'intérieur du mélangeur statique 1, il est mis en contact avec une solution aqueuse catalytique, contenant du fer dans des quantités de 0,05 mole/l et de l'acide nitrilotriacétique (NTA) jouant le rôle d'agent complexant dans des proportions de 0,11
 30 mole/l, introduite par le conduit 6.

Le gaz est introduit avec un débit de l'ordre de $10\,000\,Nm^3/h$ et la solution aqueuse catalytique avec un débit d'environ $200\,m^3/h$.

À l'issue de cette étape d'oxydo-réduction se déroulant selon la réaction (1), on récupère par le conduit 7 un gaz épuré contenant 10 ppm volume de H_2S et 15 ppm volume

de CH_3SH et par le conduit 8 une solution catalytique aqueuse partiellement réduite et comprenant du soufre élémentaire solide à une concentration voisine de 0,36 g/l.

La pression à l'intérieur de l'absorbeur peut être comprise avantageusement entre 0,1 et 20 MPa relatif et par exemple de 8 MPa. La température est comprise par exemple
5 entre 10 et 40 °C, et de préférence est sensiblement égale à la température ambiante.

Le soufre élémentaire est séparé de la solution aqueuse catalytique réduite à l'intérieur du filtre 2 sous une pression sensiblement égale à 8 MPa. La quantité de soufre récupéré est d'environ de 71 kg/heure.

En sortie de filtre, la solution aqueuse catalytique réduite est à une pression voisine
10 de 7,6 MPa.

La solution aqueuse catalytique débarrassée du soufre solide et détendue, est envoyée à une étape de flash où les gaz dissous sont éliminés, principalement les hydrocarbures légers, le CO_2 et des produits organiques soufrés qui sont évacués par le conduit 13. Le gaz récupéré par le conduit 13 comporte 42 % de méthane, 3 % d'eau,
15 300 ppm volume de CH_3SH et 55 % de CO_2 . Après flash, la solution se trouve à une pression au moins égale à 0,4 MPa.

La solution aqueuse réduite dégazée et évacuée par le conduit 14 est envoyée vers l'étape de régénération à l'air qui s'effectue par exemple grâce à trois hydro-éjecteurs 16 en parallèle (HYDRODYN 38 de Biotrade, Toulouse, France) qui permettent l'aspiration de
20 750 Nm^3/h d'air. La dépression nécessaire à l'entraînement naturel de l'air par le conduit 15 est obtenue par contraction de la veine liquide constituée de la solution catalytique. La surface de contact gaz-liquide ainsi développée est donc très grande ce qui conduit à une vitesse de régénération à l'air de la solution catalytique très grande, c'est à dire une vitesse très rapide d'oxydation des ions ferreux de la solution catalytique réduite en ions ferriques. La
25 solution catalytique régénérée est ensuite reprise par la pompe 21 dans laquelle la pression de la solution est remontée de la pression atmosphérique à une pression de 8 MPa et recyclée vers l'absorbeur 1.

Exemple 2 (figure 2) :

30

Un gaz contenant du méthane, 3 % volume de CO_2 , 50 ppm volume d' H_2S , et 10 ppm volume de CH_3SH est introduit dans l'absorbeur, par exemple un mélangeur statique, par le conduit 5 avec un débit de l'ordre de 5000 Nm^3/h .

Il est mis en contact avec une solution catalytique aqueuse contenant du fer à une concentration de 0,25 mole/l et du NTA à la concentration de 0,5 mole/l, le débit de la solution étant de 7 m³/h.

Comme dans l'exemple 1, on récupère un gaz épuré contenant 2 ppm volume de H₂S et 5 ppm volume de CH₃SH, et une solution catalytique partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire solide à une concentration d'environ 5,1.10⁻² g/l.

Les conditions opératoires de pression et de température sont par exemple identiques à celles données à l'exemple 1.

En sortie du dispositif de filtration 2, on récupère environ 357 g/h de soufre.

La solution catalytique partiellement réduite et qui ne comporte pratiquement plus de soufre solide est séparée en deux fractions :

- une fraction majoritaire F₁, environ 6 m³/h, qui est renvoyée vers l'enceinte de mise en contact 1 sans être détendue à travers la vanne de détente 11,
- une fraction F₂ minoritaire, environ 1,5 m³/h, qui est détendue à travers la vanne 11 jusqu'à une pression sensiblement égale à 0,3 MPa relatif et qui est ensuite envoyée à l'étape de régénération 4 à l'aide de deux éjecteurs qui aspirent 7 m³/h, d'air nécessaire à l'oxydation de la solution.

Il est possible de contrôler les fractions F₁ et F₂ après avoir effectué une mesure du potentiel de la solution catalytique après l'étape de filtration afin de conserver le rapport Fe³⁺/Fe²⁺ sensiblement égal à 20.

Le gaz récupéré à l'issue de l'étape de flash contient environ 35 % de CO₂ en volume, 100 ppm volume de CH₃SH, 62 % de méthane et 3 % d'eau.

La fraction F₂ de la solution catalytique régénérée peut être recyclée vers l'absorbeur comme dans l'exemple donné à la figure 1.

Exemple 3 (figure 3) :

Les conditions opératoires de température, de débits d'injection du gaz et de la solution catalytique sont identiques à celles mentionnées dans l'un des deux exemples donnés précédemment. Les résultats au niveau des quantités récupérées peuvent aussi s'appliquer. En revanche, la pression du gaz à traiter est ici comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et de préférence entre 0,2 et 0,5 MPa, ce qui permet d'envoyer directement la solution aqueuse catalytique réduite et débarrassée du soufre solide dans la zone de régénération 4 sans passer par une vanne de détente et un ballon flash.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré comportant au moins les étapes suivantes :

- 10 a) on met contact la charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré avec une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur (étape d'absorption), et on récupère d'une part un effluent gazeux pratiquement exempt d'hydrogène sulfuré et d'autre part une solution catalytique au moins partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire,
- b) on sépare le soufre élémentaire solide de la solution catalytique réduite,
- c) on régénère la solution catalytique réduite dans une zone de régénération,
- d) on recycle au moins une partie de la solution catalytique régénérée vers une étape de mise en contact de la solution régénérée avec une charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré,

20 caractérisé en ce que l'on détend une partie au moins de la solution catalytique réduite et débarrassée de la majorité du soufre élémentaire issue de l'étape (b), on évacue les gaz produits lors de la détente et on réalise l'étape c) de régénération de la solution catalytique réduite détendue en mettant en contact la solution catalytique en circulation, avec un gaz contenant de l'oxygène au moyen d'au moins un éjecteur dans ladite zone de régénération.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on détend la solution catalytique jusqu'à une pression de 0,05 à 0,9 MPa relatif, permettant de faire fonctionner l'éjecteur.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on détend la solution catalytique jusqu'à une pression de 0,1 à 0,5 MPa relatif.

30 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que l'on sépare le gaz en excès contenant de l'oxygène de la solution catalytique, dans la zone de régénération.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on fractionne ladite solution catalytique réduite et appauvrie en soufre élémentaire issue de l'étape b), en une fraction majoritaire F_1 et une fraction minoritaire F_2 et on recycle la fraction majoritaire F_1 non détendue vers l'étape d'absorption a).

10 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on effectue une mesure de potentiel de ladite solution catalytique partiellement réduite avant l'étape de fractionnement et on détermine les fractions F_1 et F_2 , on contrôle la quantité desdites fractions afin de conserver le ratio des ions ferriques aux ions ferreux de l'ordre de 20.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on opère l'étape de séparation b) à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa.

20 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que on effectue une étape de séparation gaz/liquide après l'étape de régénération de la solution catalytique.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise une solution aqueuse comme solution catalytique pour l'étape a).

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution catalytique est une solution de métal polyvalent chélaté.

30

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les

agents chélatants utilisés, seuls ou en mélange, sont des composés organiques connus pour leurs propriétés complexantes.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution catalytique est une solution organique.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on lave à l'eau le soufre issu de l'étape de séparation b) pour récupérer la solution catalytique.

10

14 - Dispositif permettant la désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré, ledit dispositif comportant au moins une zone de mise en contact (1) de ladite charge gazeuse avec une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, un dispositif de séparation (2) du soufre élémentaire solide de ladite solution catalytique réduite, une zone de régénération (4) de ladite solution catalytique réduite, ladite zone de régénération (4) comportant des moyens (15) d'aspiration d'un gaz de régénération comportant de l'oxygène, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un moyen de détente (11) de ladite solution disposé après ledit dispositif de séparation (2), un moyen de séparation des gaz produits connecté au moyen de détente et au moins un éjecteur (16) disposé dans la zone de régénération, adapté à obtenir la dispersion du gaz de régénération en très fines bulles dans ladite solution.

20

15 - Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit éjecteur (16) est relié à un dispositif (18) de séparation gaz/liquide.

30

16 - Dispositif selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que la

zone de mise en contact (1) comporte au moins un réacteur/contacteur choisi parmi un réacteur avec garnissage vrac, un réacteur avec garnissage structuré, un mélangeur statique, un impacteur à jets turbulents, un hydro-éjecteur, un atomiseur, un contacteur à fils, et une colonne à bulles.

17 - Application du procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou du dispositif défini à l'une quelconque des revendications 13 à 16, à la désulfuration d'un gaz naturel.

FIG.1

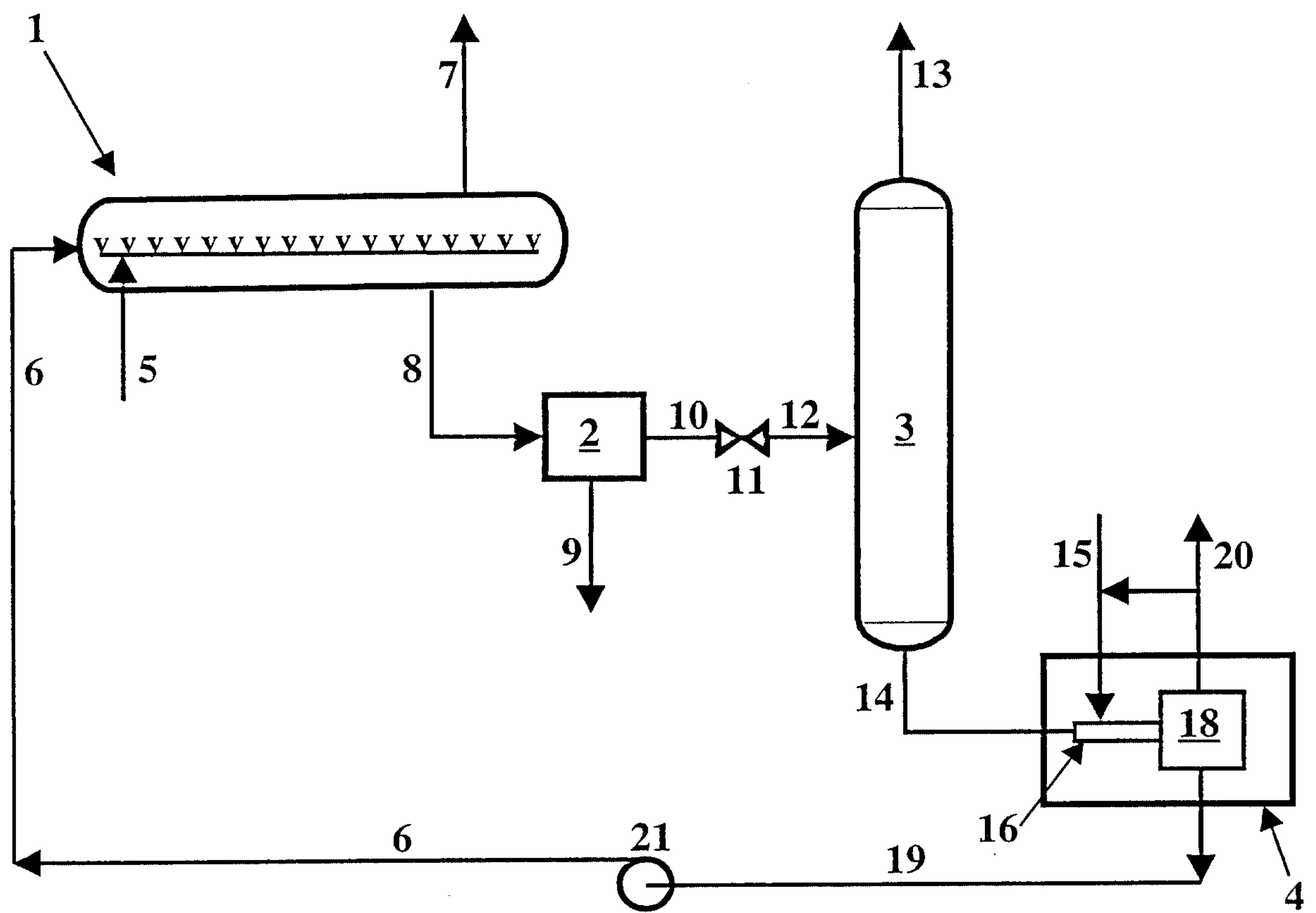


FIG.2

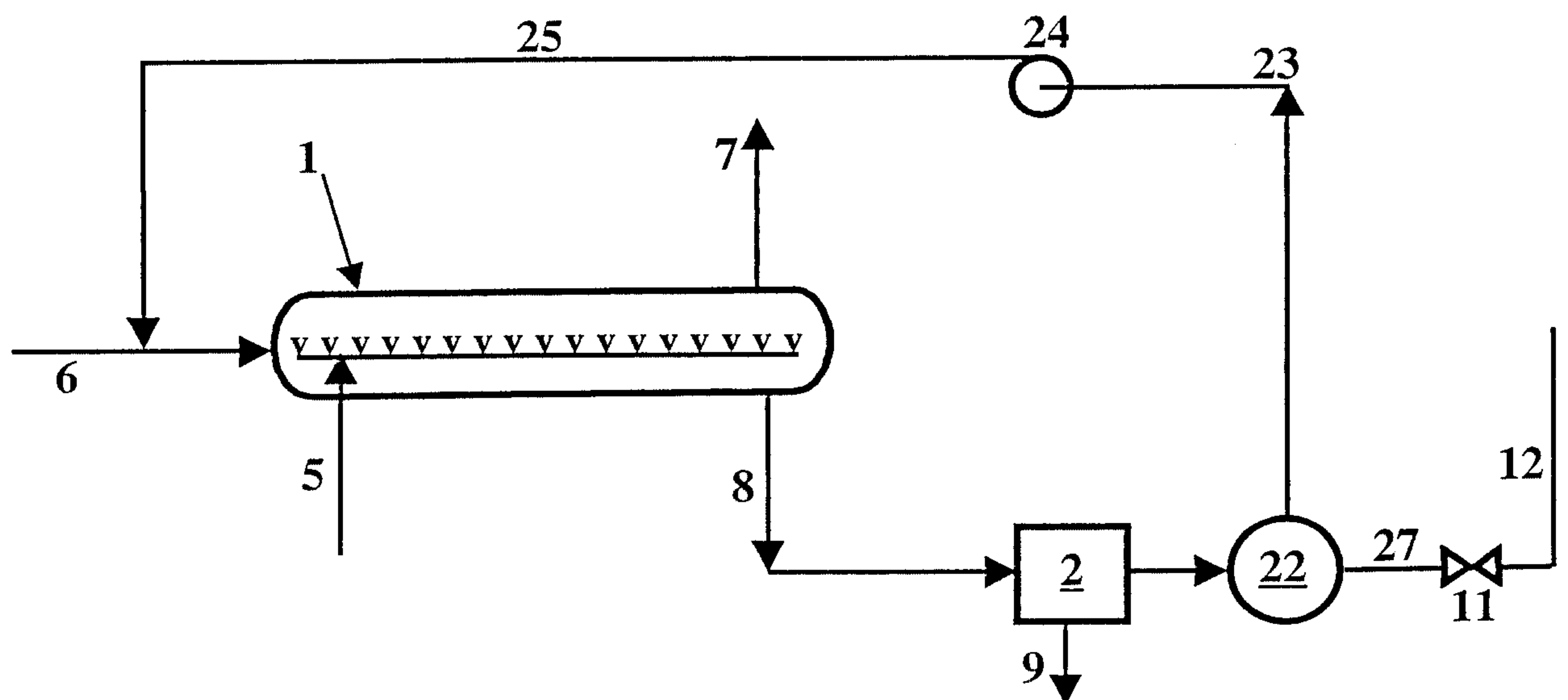


FIG.3

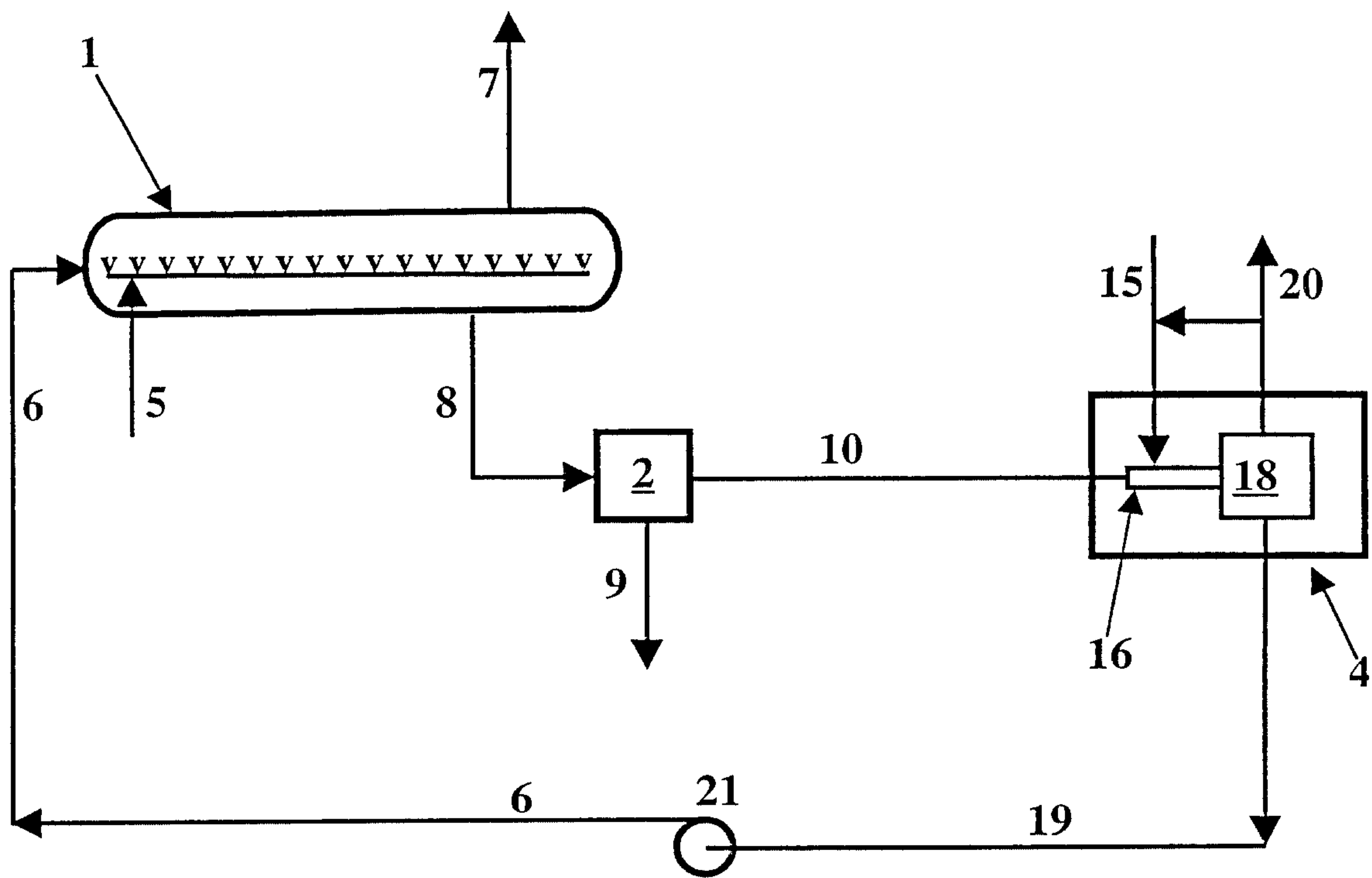


FIG.4

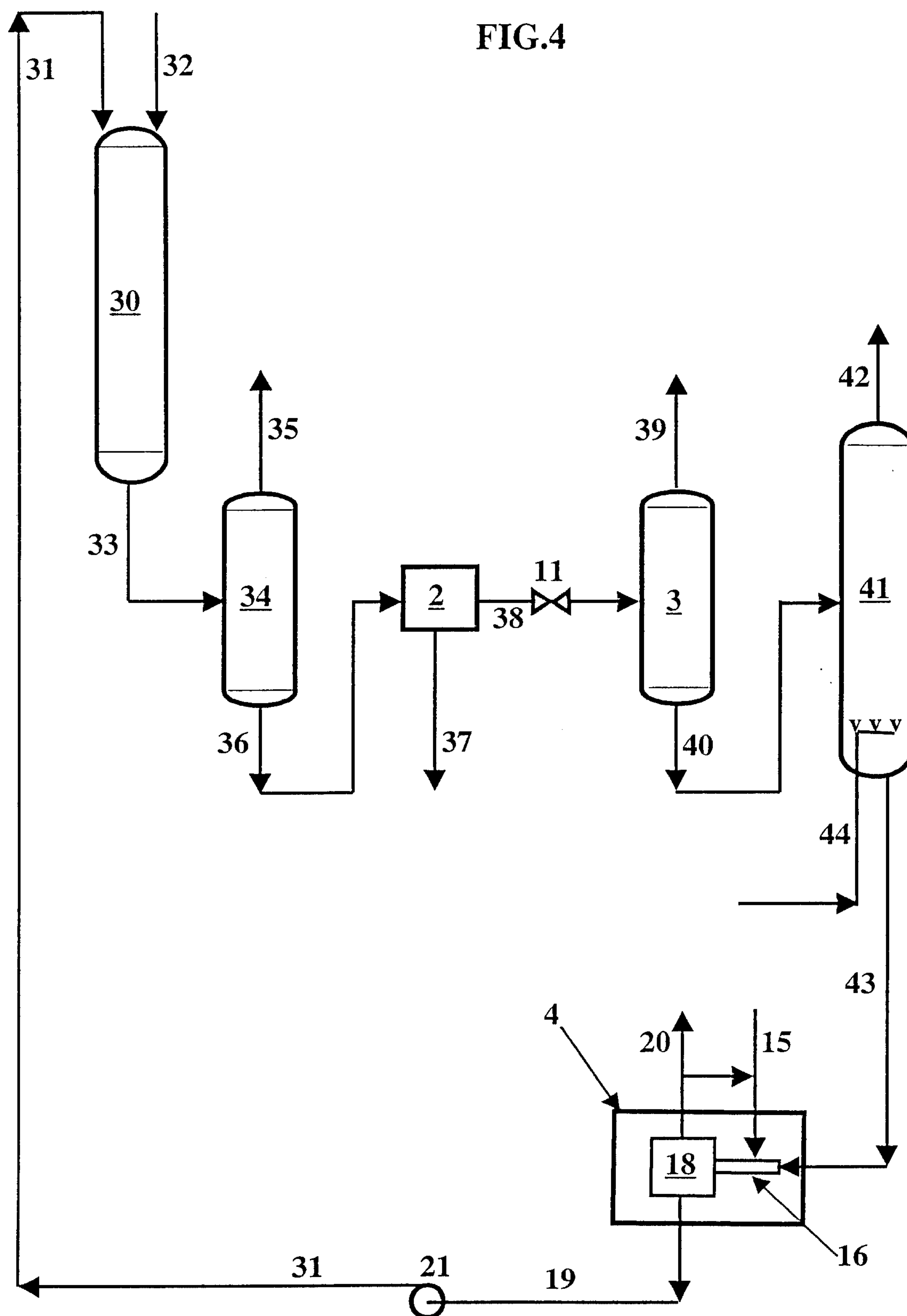


FIG.5

