

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 532 292

⑫ N° d'enregistrement national :

82 14591

⑮ Int Cl³ : C 01 B 17/16; B 01 D 53/34.

⑫

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION À UN BREVET D'INVENTION

A2

⑫ Date de dépôt : 25 août 1982.

⑬ Priorité

⑭ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑯ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 1^{re} addition au brevet 77 37936 pris le 15 dé-
cembre 1977.

⑰ Demandeur(s) : Société anonyme dite : COMPAGNIE
FRANÇAISE DE RAFFINAGE. — FR.

⑱ Inventeur(s) : Jean-Michel Biedermann, Thierry Patu-
reaux et Jean Rossarie.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire(s) : Brot et Jolly.

㉑ Procédé d'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans un mélange gazeux.

㉒ L'invention concerne un procédé d'élimination de l'hydro-
gène sulfuré contenu dans un gaz à épurer, par réaction entre
l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux, dans un solvant
commun à ces deux composés.

Selon l'invention, cette réaction est effectuée à une tempé-
rature inférieure à 112 °C et de préférence comprise entre 0 et
70 °C.

FR 2 532 292 - A2

- 1 -

Procédé d'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans un mélange gazeux.

Le présent certificat d'addition concerne un perfectionnement au brevet principal déposé le 15 décembre 1977, sous le n° 77 37 936, et publié sous le n° 2 411 802.

On rappelle que le brevet principal concerne un procédé d'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz à épurer, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 10 a) une étape de réaction dudit hydrogène sulfuré sur de l'anhydride sulfureux, dans un solvant de ces deux composés et en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, ladite réaction conduisant à l'obtention :
 - d'une part, d'un gaz partiellement épuré contenant
 - 15 l'excès d'hydrogène sulfuré utilisé pour la réaction,
 - d'autre part, de soufre formé lors de la réaction,
 - b) une étape d'absorption de l'excès d'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz partiellement épuré dans un solvant de l'hydrogène sulfuré, ladite absorption conduisant
 - 20 à l'obtention :
 - d'une part, d'un gaz épuré,
 - d'autre part, d'une solution d'hydrogène sulfuré dans un solvant,
- ledit procédé étant caractérisé en ce que le solvant utilisé pour l'étape d'absorption est identique à celui utilisé pour l'étape de réaction et en ce que la solution d'hydrogène sulfuré obtenue à la suite de l'étape d'absorption est recyclée à l'étape de réaction.

Dans cette définition du procédé, on entend par "gaz à épurer" des mélanges gazeux, naturels ou provenant d'unités industrielles, contenant de l'hydrogène sulfuré, qu'il est nécessaire d'éliminer de ces mélanges préalablement à leur utilisation ou à leur rejet dans l'atmosphère. L'expression "gaz épuré" désigne un mélange gazeux d'où l'hydrogène sulfuré a été éliminé de façon pratiquement complète.

Lors des travaux ayant conduit au dépôt de la demande

- 2 -

de brevet principal, la Demanderesse estimait qu'il était préférable, pour des raisons de manutention, de recueillir le soufre à l'état liquide à la sortie du réacteur. Dans le brevet principal, il est donc indiqué que la température dans le réacteur est de préférence comprise entre 112°C (température de fusion du soufre) et 150°C.

Cependant, au cours de travaux ultérieurs, la Demanderesse a découvert que la récupération du soufre peut être effectuée avec avantage d'une façon différente.

Le but de la présente addition est donc l'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans des mélanges gazeux, par la mise en oeuvre d'une variante du procédé selon le brevet principal.

A cet effet, le présent certificat d'addition a pour objet un procédé d'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz à épurer, selon l'une des revendications 1 à 5 du brevet principal, caractérisé en ce que la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux est effectuée à une température inférieure à 112°C.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction de l'anhydride sulfureux et de l'hydrogène sulfuré est effectuée en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, le rapport molaire H_2S/SO_2 étant, par exemple, compris entre 3 et 2, de préférence entre 2,2 et 2.

On obtient ainsi, à la suite de cette étape de réaction, un gaz partiellement épuré pouvant contenir jusqu'à 5 % en volume d'hydrogène sulfuré. L'excès d'hydrogène sulfuré contenu dans ce gaz est ensuite absorbé dans le même solvant que celui dans lequel est effectuée la réaction, la solution ainsi obtenue étant recyclée à l'étape de réaction.

Le solvant utilisé pour la réaction de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux et pour l'absorption de l'excès d'hydrogène sulfuré peut comprendre au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les glycols et les monoéthers de glycols, comme par exemple l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, ainsi que les éthers monométhylique et monoéthylique des diéthylène- et triéthylène glycols. les monoéthers de glycols

- 3 -

sont préférés et, notamment, l'éther monométhylrique du diéthylène glycol.

La pression régnant à l'intérieur du réacteur peut être relativement basse. Il est préférable, toutefois, pour
5 améliorer le contact entre les composés réagissant, d'établir une pression qui peut être comprise entre 1 et 150 bars, de préférence entre 5 et 80 bars.

La température régnant à l'intérieur du réacteur est inférieure à 112°C, température de fusion du soufre. Elle
10 est de préférence comprise entre 0 et 70°C.

La limite inférieure de cette gamme préférentielle est choisie en raison de la viscosité du solvant qui devient importante aux basses températures.

La limite supérieure de cette gamme préférentielle
15 est choisie de façon à ce que le soufre ne cristallise pas lors du refroidissement effectué sur le solvant avant que celui-ci ne soit conduit dans des tours d'absorption.

Le gaz partiellement épuré sortant du réacteur est conduit dans un absorbeur où règne une température qui
20 doit être telle que l'hydrogène sulfuré soit suffisamment soluble dans le solvant et que la tension de vapeur du solvant utilisé ne soit pas trop élevée. Elle peut être comprise, par exemple, entre 0 et 150°C et, de préférence, entre 20 et 60°C.

25 La pression à l'intérieur de cet absorbeur est de préférence voisine de celle régnant à l'intérieur du réacteur.

Le débit du solvant dans l'absorbeur doit être tel que la quasi-totalité de l'hydrogène sulfuré qui est in-
30 troduit soit dissous dans le solvant. Afin d'améliorer l'absorption de l'excédent d'hydrogène sulfuré, le gaz partiellement épuré peut contenir jusqu'à 50 % en volume et, de préférence, de 0,1 à 35 % en volume d'ammoniac.

La solution d'hydrogène sulfuré obtenue lors de l'é-
35 tape d'absorption étant recyclée au réacteur, l'ammoniac qu'elle contient joue également un rôle de catalyseur de la réaction. En outre, l'ammoniac neutralise les sous-

produits acides, tels que les acides polythioniques, formés dans le réacteur.

Afin d'améliorer la solubilité de l'ammoniac dans le solvant, celui-ci peut contenir jusqu'à 75 % en poids d'eau et, de préférence, jusqu'à 20 % en poids d'eau. La limite supérieure de la teneur en eau du solvant est fixée par la nécessité de conserver au solvant un bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'anhydride sulfureux ; or ce pouvoir solvant diminue lorsque la teneur en eau augmente, contrairement à ce qui est observé avec l'ammoniac.

L'anhydride sulfureux nécessaire à la réaction peut être produit par la combustion du soufre formé lors de la réaction de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux. Cette combustion peut être effectuée dans un four à soufre, avec de l'oxygène pur, ce qui permet d'introduire directement l'anhydride sulfureux dans le réacteur. Elle peut être également effectuée avec de l'air ou avec de l'air enrichi par de l'oxygène, l'anhydride sulfureux produit contenant alors de l'azote. Dans ce cas, l'anhydride sulfureux est de préférence mis en solution dans le solvant préalablement à son introduction dans le réacteur ; cette mise en solution peut être effectuée par absorption à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 20 et 60°C, et à une pression comprise entre 1 et 10 bars. Le débit de solvant doit être tel que la dissolution de l'anhydride sulfureux soit pratiquement totale.

La figure unique, jointe à la description, à titre d'illustration non limitative, est un schéma d'une unité industrielle utilisant le procédé selon l'invention.

Dans cette forme de mise en oeuvre, le gaz à épurer contenant un ou plusieurs hydrocarbures et de l'hydrogène sulfuré est introduit par la ligne 1 dans la partie inférieure d'un réacteur 2.

Le réacteur 2 est également alimenté dans sa partie inférieure, par la ligne 3, en une solution d'anhydride sulfureux dans le solvant, dont la provenance sera expliquée plus loin. Dans la ligne 3, la concentration d'anhydride sulfureux dans le solvant est telle qu'elle correspond à

- 5 -

une mole d'anhydride sulfureux pour deux moles d'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz à épurer introduit dans le réacteur 2 par la ligne 1.

On introduit également dans le réacteur 2, par la
5 ligne 4, du solvant contenant en solution de l'hydrogène sulfuré en quantité telle que le rapport molaire H_2S/SO_2 dans le réacteur soit compris entre 2 et 3, de telle façon que la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux soit effectuée en présence d'un excès d'hydro-
10 gène sulfuré.

La solution d'hydrogène sulfuré introduite par la ligne 4 dans le réacteur 2 contient également de l'ammoniac.

La provenance de la solution de la ligne 4 sera expliquée plus loin. Si la pression du gaz à épurer introduit par la ligne 1 n'est pas suffisante, celle-ci peut être équipée d'un compresseur 5.

Du fait que la température du réacteur est inférieure à $112^{\circ}C$, le soufre formé par la réaction de l'hydrogène
20 sulfuré et de l'anhydride sulfureux se trouve à l'état cristallisé en suspension dans le solvant.

Le réacteur 2 est de préférence du type agité et est donc équipé d'un agitateur 6.

Le réacteur préférentiel utilisé dans le procédé
25 selon l'invention fait l'objet d'une demande de brevet déposée le même jour que la présente demande.

L'agitation dans le réacteur développe une plus grande aire interfaciale par unité de volume et assure un coefficient global de transfert plus élevé qu'un réacteur garni.
30 Il en résulte les avantages suivants :

- il est possible d'utiliser un réacteur de volume plus petit ;

- les réactions dont la cinétique est conditionnée par le transfert gaz-liquide, notamment la réaction de
35 CLAUS, sont favorisées aux dépens de certaines réactions secondaires qui se développent dans un réacteur de volume important, c'est-à-dire les réactions entre les oléfines,

- 6 -

l'hydrogène sulfuré et le soufre, avec pour conséquence une formation moindre de sous-produits ;

- on évite les bouchages, provoqués par les sels d'ammonium produits ou par les produits de corrosion, 5 par effet de filtre d'un garnissage ;

- la réaction de CLAUS peut être mise en oeuvre à froid avec, par conséquent, du soufre cristallisé présent dans le réacteur ;

- le coefficient de transfert de chaleur entre le 10 milieu du réacteur et la paroi de celui-ci est élevé, ce qui permet d'évacuer les calories de la réaction par une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau, au lieu d'avoir à utiliser un échangeur réfrigérant interne qui serait sujet aux bouchages ;

15 - la décantation du soufre et des autres sous-produits solides éventuellement présents est évitée, avec pour résultat une simplification des évacuations, une seule sortie par le haut du réacteur pouvant être prévue pour toutes les phases : gaz, liquide, solide.

20 On peut remarquer, sur la figure, que les différentes injections dans le réacteur se font de façon étagée.

En premier lieu, on met en contact le gaz à épurer, introduit par la ligne 1, avec un recycle de solvant, introduit par la ligne 39 et dont la provenance sera indiquée plus loin. On dissout ainsi partiellement l'hydrogène 25 sulfuré dans le solvant.

Puis la solution d'anhydride sulfureux dans le solvant est injectée à un niveau supérieur par la ligne 3, à l'aide d'un diffuseur non représenté, mais décrit dans 30 la demande de brevet précitée concernant le réacteur.

On évite ainsi le risque d'un rapport $\frac{SO_2}{H_2S}$ localement

trop élevé, qui favoriserait la formation d'acides polythioniques.

35 L'ammoniac est enfin injecté avec la solution contenue dans la ligne 4, après que la plus grande partie de la conversion de l'anhydride sulfureux en soufre ait été

- 7 -

effectuée, ce qui peut se faire en dehors de la présence d'ammoniac agissant comme catalyseur.

La conversion totale de l'anhydride sulfureux est effectuée en haut du réacteur en présence d'ammoniac, ce qui a pour effet de minimiser la formation de thio-sulfate d'ammonium, favorisée par la présence d'ammoniac.

L'effluent recueilli à la sortie du réacteur par le conduit 7 est conduit dans un décanteur 8.

On recueille, au sommet du décanteur 8, un effluent gazeux constitué par des hydrocarbures, de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac, qui se sépare d'une suspension de soufre dans le solvant contenant également à l'état dissous l'eau formée lors de la réaction, des hydrocarbures, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac.

Dans le décanteur, la suspension se sépare en deux phases :

- une phase supérieure 9, composée de solvant contenant en solution de l'eau, des hydrocarbures, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac ;

- une phase inférieure 10, composée de soufre cristallisé, imbibé de solvant.

L'effluent gazeux recueilli par la ligne 11 est conduit par l'intermédiaire de la ligne 11' dans une tour d'absorption 12.

La tour d'absorption 12 est alimentée en solvant par la ligne 13, solvant dont la provenance sera expliquée plus loin.

La tour d'absorption 12 est également équipée d'une ligne 14, destinée à alimenter l'unité en ammoniac au démarrage de l'unité et à introduire éventuellement des appoints d'ammoniac quand cela est nécessaire.

On recueille, au sommet de la tour 12, par la ligne 15, le gaz épuré qui est conduit vers le circuit d'utilisation.

On recueille, au fond de la tour 12, par la ligne 4, une phase liquide constituée par du solvant contenant en solution de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac et de l'eau.

- 8 -

Cette phase est recyclée au réacteur 2.

La phase supérieure 9 recueillie au sommet du décanteur 8 par la ligne 17 est conduite, après passage dans un réchauffeur 18, dans une colonne d'entraînement 19, équipée d'un rebouilleur 20 et d'un condenseur 21. Cette colonne fonctionne à une température qui peut être comprise entre 100 et 145°C en tête de la colonne et 145°C et 200°C au fond, selon la pression de fonctionnement, laquelle peut être comprise entre 1 et 4 bars. Dans cette colonne, l'eau contenue dans la charge de la ligne 17 sert à entraîner les hydrocarbures, l'hydrogène sulfuré et l'ammoniac contenus dans la charge.

On recueille ainsi au fond de la colonne 19, par la ligne 22, le solvant qui, après passage dans un réfrigérant 23, est conduit dans un réservoir 24.

Le solvant nécessaire à l'alimentation de la tour d'absorption 12 est prélevé dans le réservoir 24 par la ligne 13.

On recueille au sommet de la colonne 19, par la ligne 25, un mélange d'hydrocarbures, d'hydrogène sulfuré, d'ammoniac et d'eau, qui est conduit dans une colonne d'entraînement à la vapeur d'eau 26 équipée d'un reflux 27. De la vapeur d'eau est introduite dans la colonne 26 par la ligne 28.

Cette colonne fonctionne à une température comprise entre 100 et 145°C et à une pression comprise entre 1 et 4 bars.

On recueille au fond de la colonne 26, par la ligne 29, de l'eau et, au sommet, par la ligne 30, un mélange d'hydrogène sulfuré, d'hydrocarbures et d'ammoniac, qui, après passage dans un compresseur 31' est recyclé à la colonne 12 par l'intermédiaire de la ligne 11'.

La phase inférieure 10 contenue dans le décanteur 9 est recueillie par la ligne 31 et est conduite dans un réchauffeur 32 destiné à porter le soufre à l'état liquide. Il se produit alors un dégazage de gaz dissous, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac et des hydrocarbures qui

- 9 -

sont conduits à la colonne 19 par la ligne 53. Le soufre liquide est conduit dans un filtre 33, destiné à séparer le sulfate d'ammonium formé par réaction de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux. Le sulfate d'ammonium est
5 soutiré du filtre par la ligne 34.

On recueille à la sortie du filtre 33, par la ligne 35, du soufre liquide contenant du solvant, qui est conduit dans un séparateur liquide-liquide 36

La phase liquide supérieure 37 est composée de sol-
10 vant, qui est recyclé au réacteur 2 par la ligne 39.

La phase liquide inférieure 38 est composée de soufre liquide, qui est conduit dans un bac à soufre 41 par la ligne 40.

Le soufre est soutiré du bac 41 par la ligne 42. Une
15 partie du soufre est évacuée par la ligne 43. Une autre partie du soufre sert à alimenter par la ligne 44 un four à soufre 45, qui est alimenté en air par la ligne 46. Afin de minimiser la quantité d'anhydride sulfurique SO_3 formé dans le four à soufre, celui-ci fonctionne avec un excès
20 de soufre par rapport à l'air. Après condensation à la sortie du four dans un condenseur non représenté, l'excès de soufre est recyclé à la ligne 44 par la ligne 54.

Le mélange d'anhydride sulfureux et d'azote recueilli à la sortie du four 45 par la ligne 47 est conduit, après
25 passage dans un réfrigérant 48, dans la partie inférieure d'une tour d'absorption 49.

A sa partie supérieure, la tour 49 est alimentée par la ligne 50 en solvant provenant du réservoir 24 par la ligne 13.

30 On recueille dans le fond de la tour 49, par la ligne 3, une solution d'anhydride sulfureux dans le solvant, solution qui est conduite dans le réacteur 2.

L'azote introduit dans la tour 49 par la ligne 47 est évacué au sommet de la tour par la ligne 51.

35 Le procédé selon l'invention peut être appliqué à l'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans des gaz

- 10 -

à épurer, quelle que soit la concentration dudit hydrogène sulfuré. Ces gaz à épurer peuvent être constitués, par exemple, par les effluents d'unités de raffinage de pétrole brut, comme les unités de désulfuration ou de craquage catalytique. Il peut s'agir également de gaz naturel ou de gaz de conversion de charbon.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un gaz pouvant contenir moins de 0,3 % en volume d'hydrogène sulfuré.

L'exemple qui suit constitue une illustration de l'invention, sans pour autant la limiter.

EXEMPLE

Cet exemple concerne le traitement, par une unité telle que celle représentée sur la figure annexée, d'un effluent d'une unité d'hydrodésulfuration de gazole.

Le solvant utilisé dans cette unité est l'éther monométhylé du diéthylène glycol.

Le réacteur 2 est un réacteur agité et les tours 12 et 49 sont constituées par des colonnes à plateaux.

La température à l'intérieur du réacteur 2 est voisine de 60°C en tête et voisine de 50°C au pied, la pression étant voisine de 6 bars.

La température à l'intérieur de la tour 49 est voisine de 50°C, la pression étant voisine de 1,2 bar.

La température à l'intérieur de la tour 12 est voisine de 50°C, la pression étant voisine de 5,1 bars.

Les débits et compositions des principales lignes de l'unité sont indiquées dans le Tableau ci-après.

- 11 -
Tableau

Ligne	Composition	Débit en t/h
1	Hydrogène sulfuré	32,4 %
	Hydrogène	6,1 %
	Gaz à Méthane	27,7 %
	Epurer Hydrocarbures à au :	3,2
	(% en moins 2 atomes de :	
3	volume) carbone	33,8 %
	Solvant contenant 4,2 % en poids d'anhydride sulfureux.	27,8
11	Hydrogène sulfuré	1,0 %
	Ammoniac	1,0 %
	Eau	0,7 %
	Solvant	<0,1 %
	Hydrogène	9,5 %
	Effluent Méthane	42,7 %
	gazeux Hydrocarbures à au :	1,8
	(% en moins 2 atomes de :	
	volume) carbone	45,1 %
17	Eau	7,4 %
	Solvant	91,2 %
	Effluent Ammoniac	0,2 %
	liquide Hydrogène sulfuré	0,1 %
	(% en Hydrogène +	
	poids) Hydrocarbures	1,1 %
11'	Hydrogène sulfuré	2,5 %
	Ammoniac	7,5 %
	Eau	4,9 %
	Hydrogène	7,2 %
	Effluent Méthane	33,1 %
	gazeux Hydrocarbures à au :	2,6
	(% en moins 2 atomes de :	
	volume) carbone	44,8 %
42	Soufre	1,8
43	Soufre	1,2
44	Soufre	0,6
15	Hydrogène	9,0 %
	Méthane	40,8 %
	Hydrocarbures à au :	
	Gaz moins 2 atomes de :	2
	épuré carbone	50,0 %
	(% en Hydrogène sulfuré	2 000 ppm
	volume) Ammoniac	500 ppm
13	Solvant	13

- 12 -

La conversion de l'hydrogène sulfuré en soufre est supérieure à 99 %, ce qui montre bien l'intérêt du procédé selon l'invention.

REVENDICATIONS

- 1.- Procédé d'élimination de l'hydrogène sulfuré contenu dans un gaz à épurer, selon l'une des revendications 1 à 5 du brevet principal, caractérisé en ce que la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux est effectuée à une température inférieure à 112°C.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux est effectuée à une température comprise entre 0°C et 70°C.
- 3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'étape de réaction et l'étape d'absorption de l'excès d'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz partiellement épuré sont conduites en présence d'ammoniac en quantité telle que le gaz partiellement épuré soumis à l'étape d'absorption contienne jusqu'à 50 % en volume et, de préférence, de 0,1 à 35 % en volume d'ammoniac.
- 4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant contient au plus 75 % et, de préférence, au plus 20 % en poids d'eau.
- 5.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux est conduite dans un réacteur dans lequel sont d'abord mis en présence le gaz à épurer contenant l'hydrogène sulfuré et une fraction du solvant commun à l'hydrogène sulfuré et à l'anhydride sulfureux, ledit gaz à épurer et ladite fraction de solvant étant injectés dans le réacteur à un niveau inférieur de celui-ci, le mélange ainsi réalisé étant ensuite mis en présence d'une solution de l'anhydride sulfureux dans ledit solvant injectée dans le réacteur à un niveau supérieur au précédent, et le mélange résultant étant enfin mis en présence d'une solution d'hydrogène sulfuré de recycle dans ledit solvant, à un niveau encore supérieur du dit réacteur.

- 14 -

6.- Procédé selon les revendications 3 et 5 en combinaison, caractérisé en ce que l'ammoniac est injecté dans le réacteur avec ladite solution d'hydrogène sulfuré de recycle.

1/1

