

## Procédé pour l'élimination du soufre dans les gaz.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 15 octobre 1952, à 13<sup>h</sup> 31<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 10 février 1954. — Publié le 2 juillet 1954.

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 20 octobre 1951; brevet additionnel, le 22 septembre 1952. — Déclaration du déposant.)

Dans la purification des mélanges gazeux, de préférence les mélanges renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, la séparation du soufre est en général réalisée en deux stades. L'hydrogène sulfuré se trouvant dans le gaz est presque toujours extrait dans le premier stade, tandis que dans le deuxième stade, on élimine dans des conditions différentes les composés sulfurés organiques encore présents, ainsi qu'éventuellement les substances présentes pouvant former des produits résineux. Si le gaz à purifier doit être utilisé dans des opérations catalytiques il est nécessaire d'éliminer aussi bien les composés sulfurés qu'également les produits formant des résines, ainsi que l'acide cyanhydrique, le dicyanogène, etc. Ces composés empoisonneraient les catalyseurs métalliques ou les rendraient inactifs. Pour atteindre une pureté suffisante en ce qui concerne ces substances nuisibles, il est en général nécessaire pour les procédés catalytiques d'éliminer d'une façon pratiquement complète, l'acide cyanhydrique, le dicyanogène, l'ammoniac, le bioxyde d'azote, etc., ainsi que les produits formant des résines. La teneur totale en soufre du gaz que l'on envoie à la catalyse, doit être autant que possible inférieure à 0,5 g/100 m<sup>3</sup>, et mieux encore inférieure à 0,2 g/100 m<sup>3</sup>.

Dans le procédé d'élimination d'H<sub>2</sub>S par voie sèche, on travaille presque toujours avec une masse d'oxyde de fer. L'élimination du soufre minéral est alors possible jusqu'à par exemple 0,1 g/100 m<sup>3</sup> environ et même moins, tandis que le soufre organique reste dans le gaz. D'autres procédés, basés sur le principe de la purification par voie humide, fournissent des valeurs pratiquement semblables.

La structure variable des composés organiques sulfurés, ainsi que l'espèce et la quantité des produits formant des résines éventuellement présents, conduisent à un mode de séparation de ces composés utilisable pour toutes les applications, séparation devant en général être entreprise sous forme d'une purification à chaud, et très difficile. Tandis

que par exemple, le gaz à l'eau de coke, qui ne contient pratiquement aucun produit formant des résines, peut être purifié sans inconvénient au degré de pureté mentionné plus haut à l'aide d'une masse fine de purification constituée par de l'oxyde de fer à teneur élevée en carbonate de soude, à des températures comprises entre 150 et 250° et éventuellement en plusieurs stades, cela n'est pas possible par exemple pour les gaz de carbonisation ou pour les gaz provenant de la gazéification directe du charbon. Les impuretés présentes dans ces gaz se montrent extrêmement résistantes vis-à-vis d'une telle masse de purification. En outre, elles rendent cette masse inactive au bout de peu de temps, ce qui diminue fortement le degré de purification.

On a trouvé que l'élimination du soufre renfermé par les gaz peut être réalisée de façon simple et après élimination de la façon connue de la majeure partie de l'hydrogène sulfuré présent, en faisant passer ces gaz, si nécessaire après transformation du soufre organique en hydrogène sulfuré, à des températures comprises entre 100 et 500°, et de préférence entre 300 et 450°, et en présence d'une quantité suffisante d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène pour oxyder le soufre, sur une masse catalytique constituée par des oxydes et/ou des hydroxydes et/ou des carbonates alcalino-terreux.

On connaît déjà l'utilisation de l'oxyde de calcium, par exemple pour l'extraction du soufre à des températures auxquelles cet oxyde est porté au rouge. Toutefois, il ne se produit ici aucune réaction entre le soufre, l'oxygène et la chaux pour former du sulfate de calcium. Au contraire, il se forme du sulfure de calcium, produit très indésirable industriellement surtout en raison des odeurs très gênantes dues à cette réaction. Comme, en outre, la formation de sulfure de calcium doit être considérée comme fortement réversible, on observait fréquemment en présence d'autres composés dans les gaz à désulfurer, principalement de

CO<sub>2</sub>, que l'extraction d'H<sub>2</sub>S du CaS et la désulfuration n'étaient que partielles.

C'est ici qu'intervient l'invention, par laquelle on réalise une formation de sulfate de calcium dans la masse de désulfuration par l'addition d'une quantité d'oxygène ou de gaz renfermant de l'oxygène, suffisante pour l'oxydation du soufre. L'équilibre du sulfure est ainsi constamment déplacé et la purification peut être conduite à son terme.

Les gaz renfermant, dès le début, le soufre sous forme d'hydrogène sulfuré peuvent, pour les applications dans lesquelles de petites quantités de composés sulfurés organiques ne sont pas gênantes, être envoyés directement sur cette masse de désulfuration à des températures de 100 à 500°, de préférence de 300 à 450°. La transformation en hydrogène sulfuré des composés organiques du soufre présents dans les gaz à désulfurer, ainsi que l'élimination d'un peu de produits formant des résines, sont réalisés de façon particulièrement favorable sur des catalyseurs au nickel oxydés et utilement sulfurés, aux environs de 450°. La transformation en hydrogène sulfuré des composés du soufre mentionnés n'est cependant pas liée à l'emploi de ces catalyseurs, mais on peut également employer pour cela d'autres procédés, par exemple les procédés utilisant d'autres catalyseurs oxydés. L'activité des masses de désulfuration employées selon l'invention n'est pas gencée avec ces autres procédés. La masse de désulfuration utilisée comme catalyseur se compose de produits alcalino-terreux d'origine synthétique ou naturelle, principalement de composés du calcium. On peut employer aussi un mélange de composés de calcium et de magnésium, tel qu'on le trouve par exemple dans la dolomie.

Un sous-produit de chaux obtenu dans la régénération de lessives de lavage d'acide carbonique s'est montré particulièrement convenable, mais on peut se servir également d'autres préparations de chaux techniques formées comme sous-produits. La masse de purification utilisée peut être constituée aussi bien par des oxydes et/ou des hydroxydes et/ou des carbonates alcalino-terreux.

S'est révélé particulièrement bon l'emploi de masses à faible teneur en alcali, dont l'effet catalytique est alors considérablement favorisé.

La méthode de travail de l'invention repose sur le fait que les gaz à purifier, qui renferment le soufre organique sous forme d'hydrogène sulfuré, permettent, en présence des masses catalytiques indiquées plus haut et de petites quantités d'oxygène, à des températures comprises entre 100 et 500° et de préférence entre 200 et 350°, une oxydation de l'hydrogène sulfuré ou anhydride sulfuré et acide sulfurique, la masse catalytique d'alcalino-terreux servant simultanément d'absorbant pour ces acides.

Avec le procédé de l'invention, on peut tra-

vailler soit à la pression normale, soit sous pression, mais également sous un certain vide. La température réactionnelle nécessaire dans chaque cas est à déterminer par un essai d'orientation préalable.

Le débit de gaz par volume de catalyseur peut être de 1 000 à 3 000 volumes à l'heure. Des débits supérieurs ou inférieurs sont également possibles. L'utilisation du catalyseur est en général supérieur à 60 %, dans les cas favorables elle est de 90 à 100 %, c'est-à-dire que l'on peut atteindre même en travaillant en un stade, une utilisation du catalyseur d'environ 100 %.

La méthode de travail de l'invention est particulièrement avantageuse pour les gaz provenant de la gazéification directe du charbon et très riches en oxyde de carbone. On sait que la purification de gaz riches en oxyde de carbone sur des masses d'oxyde de fer alcalinisées, en particulier à température élevée, présente des difficultés, en raison du danger d'une séparation importante de carbone. Avec les catalyseurs utilisés selon la méthode de travail de l'invention, on ne se trouve en présence que de petites quantités de métaux lourds, qui ne constituent que des impuretés et dont la proportion est suffisamment faible pour éliminer le danger d'une séparation de carbone.

On a trouvé que l'on disposait de masses de catalyse particulièrement actives si la masse utilisée pour la désulfuration contenait de petites quantités, de préférence inférieures à 2 %, des oxydes métalliques ordinairement connus comme catalyseurs. On peut citer comme exemples les oxydes de fer, d'aluminium, de silicium et de magnésium.

La masse de désulfuration peut être convenablement utilisée dans une exploitation discontinue, la masse elle-même reposant sur un tamis, une plaque percée, dans des tours de désulfuration, etc. Une masse se présentant sous forme de morceaux est alors la plus convenable. Une masse granulée ou sous forme de billes a fourni de bons résultats.

Le procédé selon l'invention n'est pas limité à une exploitation discontinue. Il peut aussi être conduit en continu en réalisant un contre-courant entre le gaz à désulfurer et la masse de purification. Une telle conduite du traitement de gaz ou de vapeurs par des masses solides est connue en technique de craquage catalytique ainsi que pour d'autres procédés.

L'emploi du procédé dit du « lit coulant », dans lequel la masse solide est maintenue sous forme d'un lit animé d'une sorte de vif bouillonnement, semblable à un liquide, est également possible.

D'une importance calorifique particulière est le fait que les gaz à traiter peuvent être envoyés directement sur les masses de désulfuration revendiquées en se servant de la chaleur produite dans l'obtention des gaz ou dans leur prétraitement, ou de la

chaleur sensible utilisée. Si la chaleur sensible des gaz, par exemple dans la production de gaz, est trop élevée, on peut en utiliser une partie pour d'autres applications techniques.

Il apparaît particulièrement avantageux d'effectuer en plusieurs stades, d'une part la transformation des composés organiques sulfurés et d'autre part l'extraction de l'hydrogène sulfuré formé.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé pour l'élimination du soufre dans les gaz après élimination de la façon connue de la majeure partie de l'hydrogène sulfuré présent, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On fait passer les gaz, si nécessaire, après transformation du soufre organique en hydrogène sulfuré, sur une masse catalytique constituée par des oxydes et/ou des hydroxydes et/ou des carbonates alcalino-terreux, entre 100 et 500° et de préférence entre 300 et 450°, et en présence de la quantité d'oxygène ou de gaz contenant de l'oxygène suffisante pour l'oxydation du soufre;

2° La réduction éventuellement nécessaire des composés organiques sulfurés en hydrogène sulfuré, et l'élimination des produits formant des résines, ont lieu aux environs de 450° sur des catalyseurs au nickel oxydés et utilement sulfurés;

3° On emploie un sous-produit de chaux obtenu dans la caustification de lessives de soude;

4° La masse de composés alcalino-terreux utilisés

pour la désulfuration renferme un faible pourcentage d'alcali;

5° On emploie des débits compris entre 1 000 et 3 000 l de gaz par litre de catalyseur et par heure;

6° On traite des gaz provenant de la gazéification directe du charbon;

7° La masse de désulfuration utilisée renferme de petites quantités, de préférence inférieures à 2 %, des oxydes métalliques usuellement connus comme catalyseurs, par exemple de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ , etc.;

8° La masse est utilisée sous forme de morceaux, par exemple sous forme granulée ou sous forme de billes, dans une exploitation discontinue;

9° On opère suivant une réalisation continue dans laquelle le gaz et la masse de désulfuration travaillent à contre-courant;

10° On emploie des masses de désulfuration en couches tourbillonnaires;

11° Les gaz à traiter sont envoyés directement sur les masses de désulfuration en se servant de la chaleur produite dans l'obtention des gaz ou dans leur prétraitement, ou de la chaleur sensible utilisée;

12° La transformation des composés organiques sulfurés d'une part et l'extraction de l'hydrogène sulfuré formé d'autre part, sont effectuées en plusieurs stades se faisant suite.

Société dite : RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARBENGAUD & G. HOUSSARD.