

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 6.

Classification internationale

N° 1.130.145

B 01 d



Procédé d'épuration de gaz.

M. HENRI-MARTIN GUINOT et Société anonyme dite : ATELIERS PINGRIS & MOLLET-FONTAINE RÉUNIS résidant : le 1^{er} en France (Nord); la 2^e en France (Seine-et-Oise).

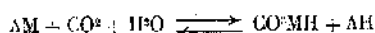
Demandé le 28 juillet 1955, à 19^h 15^m, par poste.

Délivré le 17 septembre 1956. — Publié le 31 janvier 1957.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Les gaz industriels, en particulier les gaz de synthèse, les gaz de cracking ou les gaz naturels de pétrole, contiennent presque toujours, entre autres impuretés, des quantités parfois importantes d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré dont il faut les débarrasser avant de pouvoir les utiliser.

On a déjà montré la possibilité d'éliminer l'acide carbonique par lavage au moyen de solutions aqueuses de sels capables de donner lieu à une réaction réversible telle que la suivante :



Dans cette équation, M désigne un métal et AH l'acide correspondant à l'anion A.

Pendant la période de lavage du gaz qui est réalisée à froid et, de préférence, sous pression, la réaction s'effectue de gauche à droite; il y a alors production de bicarbonate et libération de l'acide AH.

Dans la seconde phase qui a lieu également à froid mais en atmosphère inerte et sans pression, la réaction inverse se produit, c'est-à-dire que l'acide AH agit sur le bicarbonate transitoirement formé, ce qui donne lieu à un dégagement de CO₂ qu'on élimine. Le sel AM se trouve reconstitué sans qu'il ait été nécessaire de recourir à un chauffage. Dans ces conditions, on se trouve finalement ramené aux conditions premières et en position de pouvoir recommencer un nouveau cycle d'épuration.

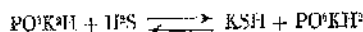
Les sels utilisables de préférence sont les sels alcalins tels que les chromates, le phosphate disodique ou dipotassique, les molybdates et, d'une manière générale, les sels répondant à certaines conditions d'alcalinité et capables de donner naissance, sous l'action de l'anhydride carbonique, à un nouveau composé acide capable de décomposer

ultérieurement le bicarbonate transitoirement formé comme on l'a vu.

Or les demandeurs ont fait la constatation surprenante que les mêmes sels, tels que le phosphate dipotassique PO₄K₂H, qui sont capables de fixer momentanément du gaz carbonique comme il vient d'être expliqué, sont également capables d'absorber des quantités accrues d'hydrogène sulfuré dans des conditions opératoires analogues.

On sait pourtant que l'hydrogène sulfuré se présente comme un acide de force sensiblement moindre que le gaz carbonique (les pK de ces deux acides sont, en effet, de respectivement 7,1 et 14,9 contre 6,4 et 10,2 pour CO₂). C'est d'ailleurs pourquoi on n'utilisait jusqu'ici pour absorber l'hydrogène sulfuré que des solutions à réaction fortement basiques telles que les lessives alcalines, les eaux ammoniacales, les éthanolamines, le phosphate trisodique, etc.

On a finalement trouvé que l'action d'une solution de phosphate dipotassique sur l'hydrogène sulfuré donnait lieu à la réaction suivante :



L'invention consiste donc à mettre le gaz à épurer, de préférence sous pression, avec une solution aqueuse d'un sel tel qu'un phosphate monoacide, puis à détendre la solution qui a retenu l'hydrogène sulfuré et, le cas échéant, l'anhydride carbonique, afin que ceux-ci soient remis en liberté et que la solution primitive soit régénérée; pour exécuter la première opération, on peut appliquer l'un quelconque des moyens adoptés industriellement pour favoriser le contact entre un liquide et un gaz. Quant à la seconde opération, il y a intérêt à l'exécuter sous un léger vide ou, tout au moins,

sous une atmosphère inerte et avec agitation de la solution afin de favoriser le départ du gaz; en particulier, il y a avantage à effectuer un balayage avec du gaz inerte, tel qu'azote, hydrogène, méthane, oxyde de carbone, etc., par exemple par injection de celui-ci à travers la solution.

En pratique, on peut faire circuler la solution saline d'une façon continue entre un poste d'absorption ou de mise en contact avec le gaz à épurer et un poste de désorption de l'hydrogène sulfuré et, le cas échéant, de l'anhydride carbonique transitoirement fixés et régénération de la solution absorbante.

L'exemple suivant permettra de bien comprendre le mécanisme de l'invention.

Dans une solution aqueuse de $\text{PO}_4\text{K}^2\text{H}$ contenant 1,5 molécule de sel, soit 261 g par litre, on fait passer à reflux, à la température et à la pression ordinaires, un courant d'hydrogène sulfuré. Une certaine quantité de gaz passe aussitôt en solution et on la dose par iodométrie. On chasse ensuite le gaz dissous en agitant vigoureusement la solution tout en y injectant une petite quantité de gaz inerte tel que de l'air ou de l'azote.

Lorsque celui-ci n'entraîne plus d'hydrogène sulfuré, on détermine à nouveau le titre de la liqueur par iodométrie. On recommence alors la saturation par H_2S puis la désorption et ainsi de suite afin de juger si la composition de la liqueur reste ou non constante au cours de ces opérations. Voici les résultats obtenus pour une succession de six cycles de saturation et de désorption de la liqueur de phosphate dipotassique.

	H_2S ABSORBÉ PAR LITRE de solution à 20°	H_2S RESTANT APRÈS DÉGAZAGE
1 ^{er} cycle	6,950 litres par litre	0,840 litre par litre
2 ^e cycle	6,850 —	0,300 —
3 ^e cycle	6,600 —	0,400 —
4 ^e cycle	6,900 —	0,300 —
5 ^e cycle	6,600 —	0,300 —
6 ^e cycle	6,980 —	0,300 —

On voit par ces essais que l'efficacité de la solution saline pour fixer H_2S se maintient constante et qu'elle est capable de retenir environ 2,2 fois plus d' H_2S que ne le ferait de l'eau pure (la solubilité de H_2S dans l'eau à 15° est de 2,945 litres par litre).

La quantité de H_2S qu'on peut fixer par unité de volume de liqueur varie, bien entendu, avec la concentration en sel et la pression partielle dans le gaz à traiter.

Voici quelques chiffres qui permettent de se rendre compte de l'efficacité de ce procédé d'épuration dans le cas d'une solution de lavage contenant 1,5 molécule-gramme de $\text{PO}_4\text{K}^2\text{H}$ par litre de solution saline.

PRESSION PARTIELLE DANS LE GAZ	LITRES DE H_2S ABSORBÉS à 20° par litre de solution
atm	Heures
0,14	2,5
0,5	4,8
1	6,6
4	12,4
8	15,9

Lorsqu'il s'agit d'éliminer simultanément le gaz carbonique et l'hydrogène sulfuré contenus dans un même gaz, on peut effectuer l'épuration au moyen d'un seul lavage à condition d'utiliser un volume de liqueur absorbante suffisant pour fixer la totalité de celle des deux impuretés qui est la plus difficile à éliminer dans le cas considéré.

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° Un procédé permettant d'éliminer d'un gaz l'impureté constituée par de l'hydrogène sulfuré ou par un mélange d'hydrogène sulfuré et d'anhydride carbonique, procédé suivant lequel on met le gaz à épurer, de préférence sous pression, en contact avec une solution aqueuse d'un sel tel que le phosphate dipotassique ou un sel analogue afin de fixer l'hydrogène sulfuré sous la forme de sulfhydrate de ce métal et, le cas échéant, l'anhydride carbonique sous la forme de bicarbonate, avec passage du phosphate dipotassique à l'état de phosphate monopotassique, puis on détend la solution ainsi obtenue sous léger vide ou sous une atmosphère de gaz inerte, de préférence avec agitation et balayage par un gaz inerte, afin de libérer l'hydrogène sulfuré ainsi que, le cas échéant, l'anhydride carbonique transitoirement fixés et régénérer la solution aqueuse initiale;

2° Un mode d'exécution du procédé spécifié sous 1°, suivant lequel on fait circuler en continu la solution aqueuse de sel entre un poste d'absorption d'impureté et un poste de désorption et de régénération de la solution.

HENRI-MARTIN GUINOT et Société anonyme dite :
ATELIERS PINGRIS & MOLLET-FONTAINE RÉUNIS.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUT jeune).