

Fabrication et régénération des masses désulfurantes destinées à un procédé de désulfuration des gaz et vapeurs industriels. (Invention : Robert GARLET.)

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE résidant en France (Haute-Garonne).

Demandé le 16 octobre 1956, à 11<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Toulouse.

Délivré le 10 février 1958. — Publié le 26 juin 1958.

(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.)

La plupart des gaz et vapeurs industriels renferment des impuretés sulfurées le plus souvent indésirables, sinon nettement prohibitives. Ces impuretés peuvent être classées en trois groupes selon leur nature chimique. Ce sont :

1° Les composés minéraux du soufre, tels que  $H_2S$ ,  $SO_2$ , etc.;

2° Les composés minéralo-organiques du type  $CS_2$  et  $COS$ ;

3° Les composés organiques, eux-mêmes subdivisés en composés aliphatiques tels que mercaptans, thiols, etc. et composés cycliques tels que le thiophène et ses dérivés.

On connaît depuis longtemps déjà des procédés de désulfuration minérale dont les plus utilisés mettent en œuvre des masses absorbantes comme la Masse-Lux par exemple. Par contre, l'industrie est encore à la recherche de procédés simples et efficaces permettant l'élimination des composés minéralo-organiques et surtout organiques.

De nombreux procédés de désulfuration organique ont été proposés. Certains d'entre eux font appel au cracking hydrogérant des composés sulfurés en présence de catalyseurs, avec minéralisation simultanée du soufre en hydrogène sulfuré. D'autres sont basés sur un cracking catalytique oxydant, avec minéralisation du soufre en anhydride sulfureux. Tous ces procédés nécessitent l'élimination par absorption ou lavage, des composés minéraux du soufre ainsi formés, dans un second stade de désulfuration. De plus, la grande majorité de ces procédés ne permettent pas une désulfuration complète en une seule opération, du fait de l'équilibre qui s'établit entre le soufre minéralisé et le soufre organique non transformé. Il est alors nécessaire, pour aboutir à une désulfuration totale, de répéter les opérations de catalyse et de fixation du soufre, ce qui n'est pas sans présenter de sérieux inconvénients tels que complication d'appareillage, accroissement des pertes thermiques et des pertes de charges, etc.

Un autre inconvénient de certains parmi ces procédés réside dans l'obligation de remplacer périodiquement les masses d'absorption du soufre minéral.

On a constaté, selon l'invention, que les composés répondant à la formule générale  $M_2O_3$ ,  $M'O$  — dans laquelle M est un métal choisi parmi ceux qui sont susceptibles de former un sesquioxyde, tel que Fe, Mn Cr, ou Co et M' un métal alcalino-terreux ou un autre métal du deuxième groupe de la classification périodique des éléments tel que Mg, Zn, ou Cd — présentaient une aptitude plus ou moins grande, selon leur mode de préparation, à la désulfuration tant organique que minéralo-organique des gaz et vapeurs industriels.

Le procédé selon l'invention a également pour objet la fabrication de telles masses désulfurantes particulièrement actives, aisément régénérables, et permettant l'élimination simultanée des impuretés sulfurées de nature organique et minéralo-organique contenues dans les gaz ou vapeurs industriels. Il présente surtout un grand intérêt pratique pour la préparation de composés dans lesquels l'oxyde  $M'O$  est aisément carbonatable à froid par le bicarbonate d'ammoniaque ou par l'action simultanée de l'anhydride carbonique et de l'ammoniac gazeux, et pour lesquels le sulfate  $SO_4M'$  formé lors de la calcination à l'air des masses saturées en soufre durant l'opération de régénération, se décompose à des températures modérées, de l'ordre de 700 °C par exemple.

Pour fabriquer de telles masses désulfurantes selon la présente invention, on part d'un sesquioxyde  $M_2O_3$  comme  $Fe_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  ou  $CO_2O_3$ , de préférence à l'état précipité, en mélange sensiblement équimoléculaire à un protoxyde choisi parmi ceux des métaux alcalino-terreux ou ceux des autres métaux du second groupe de la classification périodique des éléments tels que MgO, ZnO ou CdO. Ce mélange est soumis à l'action du bicarbonate

d'ammoniaque, en phase pâteuse, dans un malaxeur. Durant cette opération, l'oxyde  $M'O$  est transformé en carbonate  $CO_3M'$ , dont le volume moléculaire est supérieur à celui de l'oxyde. Après un certain temps de malaxage, la masse pâteuse est mise par exemple sous forme de petits cylindres de préférence par l'intermédiaire d'une machine à extrusion. Ces derniers sont ensuite soumis au séchage à l'air ou à l'étuve, ce qui leur confère une appréciable résistance mécanique. Il suffit, pour terminer la fabrication, de porter la masse ainsi élaborée à une température dépendant de la nature chimique du métal  $M'$ , pour décomposer le carbonate  $CO_3M'$  formé. Le produit ainsi obtenu présente une très grande activité, du fait de sa très grande surface interne, les molécules de  $CO_2$  provenant du carbonate ayant créé, par leur départ, des vides dans la structure moléculaire. L'anhydride carbonique provenant de la calcination peut être avantageusement utilisé soit pour la fabrication de bicarbonate d'ammoniaque destiné à une fabrication ultérieure, soit, dans le cas de la carbonatation directe, pour l'injection dans la pâte en cours de malaxage, simultanément à l'ammoniac.

*Exemple 1.* — On charge un malaxeur industriel de 205 kg d'oxyde de fer précipité obtenu par action d'un carbonate alcalin sur une solution de sulfate de fer, et de 100 kg d'oxyde de zinc commercial, obtenu par oxydation des vapeurs de zinc à la sortie des cornues de distillation du minéral. Après avoir ajouté à cette charge, 25 kg de bicarbonate d'ammoniaque ainsi qu'une quantité d'eau suffisante pour obtenir une masse pâteuse, soit environ 40 litres, on procède au malaxage durant 90 minutes. Au cours de cette opération le protoxyde  $ZnO$  est suffisamment transformé en  $CO_3Zn$ . La masse pâteuse sortant du malaxeur est ensuite mise en forme par l'intermédiaire d'une machine à extrusion alimentée par vis sans fin. On laisse sécher à l'air les granules cylindriques ainsi obtenus.

Les granules secs présentent une grande résistance mécanique ce qui permet, sans précautions spéciales, d'en garnir les appareils de désulfuration. Avant d'admettre dans ces appareils les gaz ou vapeurs à désulfurer, il est nécessaire de procéder à l'activation de la masse désulfurante. Cette opération qui peut être effectuée en dehors de l'appareillage d'utilisation, consiste à porter la masse à une température comprise entre 400 et 600 °C, en présence d'air. Au cours de cette opération, le carbonate précédemment formé se décompose et confère ainsi une porosité artificielle au produit, en même temps que le protoxyde se combine au sesquioxyde de fer pour former un composé répondant approximativement à la formule  $Fe_2O_3, ZnO$ . Cette opération de décarbonatation et de combinaison par voie sèche dure de 2 à 24 heures, selon la température choisie pour l'opération.

En soumettant à une telle masse désulfurante un gaz industriel renfermant 240 mg de composés sulfurés organiques, dont une importante fraction de thiophène, au mètre cube, et présentant la composition volumétrique moyenne suivante :

$CO_2$	$CO$	$H_2$	$CH_4$	$N_2$
8,4	26,0	53,2	7,0	5,4%

on obtient, pour une vitesse spatiale de 800 et une température de 380 à 400 °C un gaz de composition identique, mais ne renfermant plus que des quantités inférieures à 1 mg/m<sup>3</sup> de composés sulfurés minéraux et organiques.

La teneur en soufre résiduel du gaz traité selon le présent exemple dépasse 1 mg/m<sup>3</sup> lorsque la masse de désulfuration a transformé et fixé 20 % de son poids d'individualités sulfurées, exprimées en soufre élémentaire.

*Exemple 2.* — En traitant selon l'exemple précédent 200 kg d'oxyde de fer précipité et 50 kg de magnésie légère du commerce, par 25 kg de bicarbonate d'ammoniaque en présence d'environ 45 litres d'eau, on obtient après deux heures de malaxage, une masse qui, mise en forme, séchée et portée à une température de 500 °C environ, en présence d'air, répond à la formule  $Fe_2O_3, MgO$ .

Le gaz industriel cité dans l'exemple précédent, traité par cette masse désulfurante à une température comprise entre 320 et 400 °C avec un temps de contact de 7 secondes présente, après désulfuration, des teneurs en soufre inférieures à 1 mg/m<sup>3</sup>. Ces teneurs augmentent lorsque la masse a transformé et fixé 21 % de son poids en soufre.

*Exemple 3.* — On obtient une masse désulfurante répondant à la formule  $Fe_2O_3, CaO$  en partant de 250 kg d'oxyde de fer précipité, 90 kg de chaux vive et 32 kg de bicarbonate d'ammoniaque, que l'on traite de manière identique aux exemples précédents. Le traitement final de la masse séchée après mise en forme est effectué à 800 °C, en présence d'air.

L'activité de ce produit vis-à-vis de la désulfuration des gaz ou vapeurs est pratiquement identique à celle de la masse de l'exemple 2.

*Exemple 4.* — Le même mode de préparation que celui de l'exemple 1 permet d'obtenir à partir de 200 kg d'oxyde de fer précipité, 280 kg d'oxyde de plomb et 28 kg de bicarbonate d'ammoniaque, un produit qui, après chauffage à 500 °C en présence d'air, répond à la formule  $Fe_2O_3, PbO$ . Cette masse désulfurante est plus active que les précédentes; elle transforme et fixe les composés sulfurés minéraux-organiques à des températures nettement inférieures à 300 °C. Les composés sulfurés de nature organique sont éliminés dès 360 à 370 °C. L'emploi d'un tel agent désulfurant est cependant limité aux gaz non réducteurs, du fait de la transformation de  $PbO$  en plomb métallique.

*Exemple 5.* — On obtient, selon l'invention, une

masse de désulfuration composée de  $Mn_2O_3$ ,  $ZnO$ , en partant de 200 kg de  $Mn_2O_3$ , 105 kg de  $ZnO$  et 30 kg de bicarbonate d'ammoniaque.

Un gaz présentant la composition volumétrique suivante :

$CO_2$	$CO$	$H_2$	$CH_4$	$N_2$
8,0	43,8	30,2	1,7	16,6

et contenant 2 000 mg/m<sup>3</sup> de sulfure de carbone, est complètement désulfuré en présence d'une telle masse, pour un temps de contact de 12 secondes et une température d'environ 440 °C.

Un gaz industriel de composition voisine de celle qui précède, et renfermant 400 mg/m<sup>3</sup> de thiophène est également complètement désulfuré en présence de cette masse désulfurante, pour une température légèrement supérieure à 500 °C et un temps de contact d'environ 12 secondes.

La présente invention a également trait à la régénération des masses désulfurantes usées qui renferment, en moyenne, 20 % de leur poids en soufre avant de voir leur efficacité diminuée de façon notable. Le principe de la régénération consiste à calciner ces masses en présence d'oxygène. Le produit se retrouve, après traitement, à l'état de combinaison de formule générale  $M_2O_3$ ,  $M'O$ .

En fait, cette opération se fait en deux stades dont le premier correspond à la combustion exothermique des sulfures avec libération d'anhydride sulfuré, et le second, à la décomposition endothermique des sulfates, avec dégagement d'anhydride sulfurique. Les risques de frittage des masses à régénérer qu'entraîne un traitement à température trop élevée imposent une limitation assez stricte des conditions opératoires. Durant le premier stade de la régénération, on évite de dépasser la température limite au-delà de laquelle commence le frittage, en faisant passer sur le produit des quantités contrôlées d'oxygène. Ce but peut être atteint en diluant l'air ou l'oxygène d'un gaz inerte tel que l'azote, la vapeur d'eau, les fumées froides de combustion ne renfermant pas de soufre, etc. Lors du second stade, on maintient la masse en cours de régénération à cette température limite, par passage de gaz chauds de combustion, par exemple, afin de conserver une vitesse de réaction maxima aux réactions de décomposition des sulfates, et d'abréger ainsi au maximum la durée de l'opération. La régénération est terminée lorsqu'il ne se produit plus de dégagement d'anhydride sulfurique.

Dans certains cas, comme par exemple dans celui de masses de  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  usées, le sulfate du métal alcalino-terreux ne peut être décomposé thermiquement sans risques de frittage, donc d'inactivation de la masse. Il faut, dans ces cas particuliers, après décomposition du sulfate de fer à des températures où les phénomènes de frittage ne peuvent

intervenir, traiter le produit refroidi, par une solution de bicarbonate ou de carbonate d'ammoniaque. Il se produit une réaction de double décomposition schématisée par :

$$SO_4M' + CO_3(NH_4)_2 = SO_4(NH_4)_2 + CO_2M'$$

à l'issue de laquelle le produit est lavé à l'eau, séché et porté à une température suffisante pour décomposer le carbonate alcalino-terreux formé.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne :

1° Un procédé de désulfuration des gaz ou vapeurs industriels, particulièrement efficace vis-à-vis des composés sulfurés minéraux-organiques et organiques, consistant à traiter ces gaz ou vapeurs au moyen de masses désulfurantes constituées essentiellement par la combinaison d'oxydes métalliques, de formule générale  $M_2O_3$ ,  $M'O$ , dans laquelle M est un métal choisi parmi ceux qui sont susceptibles de former un sesquioxyde, tel que Fe, Mn, Cr ou Co et M' un métal du second groupe de la classification des éléments tel que Ca, Ba, Sr, Mg, Zn ou Cd, les températures et les temps de contact de la désulfuration dépendant de la nature de chacune de ces combinaisons;

2° Un procédé de préparation de masses désulfurantes constituées par la combinaison d'un sesquioxyde de Fe, Mn, Cr ou Co avec le protoxyde d'un métal du second groupe de la classification périodique des éléments, caractérisé par le fait que l'on traite, à froid et en phase pâteuse, le mélange équimoléculaire du sesquioxyde et du protoxyde par le bicarbonate d'ammonium ou par l'anhydride carbonique et l'ammoniac gazeux et qu'après mise en forme et séchage, on soumet la masse à un traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 600 °C;

3° Un procédé de régénération des masses désulfurantes constituées essentiellement par la combinaison d'oxydes métalliques, de formule générale  $M_2O_3$ ,  $M'O$ , et utilisées pour la désulfuration de gaz ou vapeurs industriels, caractérisé par le fait que l'on traite ces masses à des températures inférieures à celles au-delà desquelles se produit le frittage, d'abord en présence de gaz ou de vapeurs renfermant des quantités contrôlées d'oxygène, puis en présence de gaz de combustion chauds, ces opérations étant ou non suivies du traitement de la masse refroidie par une solution de bicarbonate ou de carbonate d'ammonium, puis lavage, séchage, et calcination à des températures comprises entre 400 et 600 °C.

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE.