

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 992.080

N° 1.463.790

Classification internationale :

C 10 k

Procédé de désulfuration et décarbonatation des gaz. (Invention : Philippe RENAULT.)
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS résidant
en France (Scinc-et-Oise).

Demandé le 20 octobre 1964, à 10^h 15^m, par poste.

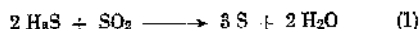
Délivré par arrêté du 21 novembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 53 du 30 décembre 1966.)

(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.)

On a déjà proposé d'utiliser des solvants pour absorber H₂S et/ou CO₂ présents dans les gaz industriels ou le gaz saturé; cette opération physique ne permet cependant pas d'éliminer aisément et quantitativement l'hydrogène sulfuré et suppose une conversion ultérieure de ce dernier composé en soufre élémentaire.

On a aussi proposé de convertir directement l'hydrogène sulfuré en soufre par mise en réaction avec l'anhydride sulfureux selon la réaction :



Selon une forme de réalisation particulière, l'anhydride sulfureux est dissous dans un solvant organique.

Ce procédé ne permet toutefois pas d'éliminer directement le gaz carbonique et une étape supplémentaire de séparation de ce gaz doit être prévue. En outre, la séparation des autres impuretés éventuellement présentes dans les gaz traités, en particulier mercaptans oxy-sulfure de carbone et acide cyanhydrique, est généralement insuffisante.

Il a été découvert, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente demande de brevet, que l'on pouvait éliminer simultanément l'hydrogène sulfuré et une partie au moins du gaz carbonique en faisant passer les gaz à traiter dans une position d'anhydride sulfureux dans le diméthylsulfoxyde. Le diméthylsulfoxyde présente, en effet, un haut pouvoir solvant vis-à-vis de SO₂, CO₂H₂S, et mercaptans et permet à la réaction chimique entre SO₂ et SH₂ de s'établir rapidement, même à température ordinaire.

Les résultats obtenus avec le diméthylsulfoxyde paraissent spécifiques de ce solvant. En effet, avec les solvants usuels, la réaction entre SO₂ et SH₂ n'est souvent pas totale et donne lieu à la formation de soufre colloïdal, difficile à séparer du solvant aux basses températures. Au contraire, avec le diméthylsulfoxyde, la réaction est immédiate et pratiquement complète, et le soufre formé apparaît sous

forme d'agglomérats faciles à isoler par filtration.

En outre, la présence de fortes quantités d'eau ne modifie pas sensiblement les caractéristiques favorables, propres au diméthylsulfoxyde.

Le présent procédé est mis en œuvre à une température peu élevée, par exemple de l'ordre de 20 à 30 °C et de préférence comprise entre 30 et 60 °C.

Le diméthylsulfoxyde peut être utilisé pur ou renfermer jusqu'à 40 % en poids d'eau. Toutefois, tandis que l'extraction de H₂S et CO₂ est peu affectée par la présence d'eau, celle des impuretés soufrées autres que H₂S, et par exemple de l'oxy-sulfure de carbone ou des mercaptans, est meilleure lorsque le diméthylsulfoxyde est peu dilué.

La quantité d'anhydride sulfureux est choisie en fonction de la proportion d'hydrogène sulfuré présente dans les gaz, selon la stoechiométrie de la réaction (1). On peut toutefois utiliser sans inconvénient un excès d'anhydride sulfureux qui est alors récupéré ultérieurement.

Il n'est pas indispensable que l'anhydride sulfureux se trouve dissous dans le diméthylsulfoxyde avant mise en contact avec les gaz contenant les impuretés à éliminer. On peut en effet introduire séparément le gaz à purifier, le diméthylsulfoxyde et l'anhydride sulfureux ou introduire deux à deux ces éléments.

Après réaction, le soufre peut être séparé de toute manière appropriée, soit à l'état solide, soit à l'état fondu ou dissous dans un tiers solvant.

Le diméthylsulfoxyde se trouvant progressivement dilué par l'eau formée au cours de la réaction, il est généralement nécessaire d'en séparer l'eau excédentaire, par exemple par distillation de cette dernière.

La concentration en gaz sulfureux dans le diméthylsulfoxyde peut varier largement, la préférence étant donnée aux teneurs inférieures à 10 % en poids.

L'anhydride sulfureux nécessaire à la réaction peut être obtenu, par exemple, par combustion d'une partie du soufre élémentaire produit par le procédé de l'invention. Il peut aussi provenir de l'oxydation ou de la combustion de l'hydrogène sulfuré, ou de toute autre source.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention :

Exemple 1. — Un gaz naturel formé de 10 % en volume de H_2S et 90 % en volume d'hydrocarbures barbote dans 250 cm^3 de diméthylsulfoxyde ne contenant pas initialement d'eau et constamment chargé en SO_2 , à la température de 30 °C. Le débit du gaz sulfuré est de 60 l/h, celui du gaz sulfuré 3 l/h.

Le soufre se forme immédiatement et floccule au fond de l'absorbeur, dont la température reste à 30 °C environ. Le soufre est filtré, essoré et lavé ou de préférence fondu pour éliminer le diméthylsulfoxyde.

Au bout de 12 heures de marche, on recueille 160 g de soufre de pureté commerciale et la teneur en eau du solvant s'élève alors à 25 % environ en poids. L'eau formée est éliminée par distillation.

Exemple 2. — Un gaz de composition suivante : H_2S , 10 % en volume ;

CO_2 , 5 % en volume ;

Mercaptans, 0,1 % en volume ;

Hydrocarbures, 84,9 % en volume,

est traité, en un étage, sous la pression de 10 kg/cm^2 , par du diméthylsulfoxyde contenant 1 % d'eau et de l'anhydride sulfureux 5 litres de SO_2 gazeux par litre de diméthylsulfoxyde liquide). Les débits de gaz et de liquide sont respectivement 60 l/h et 10 l/h.

Après traitement, le gaz ne contient plus que des hydrocarbures et 2 % environ de CO_2 .

RÉSUMÉ

L'invention concerne un procédé de désulfuration et décarbonatation des gaz, consistant à mettre les gaz en contact avec une solution d'anhydride sulfureux dans le diméthylsulfoxyde, ce procédé pouvant comprendre l'une au moins des modalités suivantes :

a. La température est comprise entre 20 et 80 °C, et de préférence entre 30 et 60 °C ;

b. Le diméthylsulfoxyde renferme de l'eau en proportion au plus égale à 40 % en poids.

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE,
DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS