

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 6.

N° 616.516

Procédé pour l'épuration des gaz contenant du soufre.

MM. FRANZ FISCHER et HANS TROPSCH résidant en Allemagne.

Demandé le 22 mai 1926, à 13^h 55^m, à Paris.

Délivré le 29 octobre 1926. — Publié le 3 février 1927.

(2 demandes de brevet déposées en Allemagne le 29 juin 1925. — Déclaration des déposants.)

L'invention a trait à un procédé pour la désulfuration de gaz et de vapeurs, en transformant les composés de soufre contenant du carbone de ces gaz et vapeurs en acide sulfhydrique et en absorbant l'acide sulfhydrique formé. On a déjà proposé dans ce but des catalyseurs tels que, en particulier, des oxydes métalliques, notamment de l'oxyde de zinc, en faisant passer les gaz ou vapeurs sur ces oxydes métalliques ou autres sous une haute pression. On a également déjà proposé, d'utiliser dans ce but des métaux du groupe du fer, mais dans la pratique on n'a obtenu que des gaz contenant encore environ 17 gr. de soufre par 100 m³ de gaz (voir Evans l. Soc. Chem. Ind. 34,9 [1915]). Il faut évidemment attribuer ce résultat défavorable au fait que les catalyseurs ordinaires ne sont pas suffisamment actifs, ou bien qu'ils ne conservent pas leur activité d'une façon durable.

Maintenant, les inventeurs ont trouvé qu'on peut obtenir un contact à effet continu, si le métal de contact se trouve sous forme finement divisée en mélange intime avec des matières inorganiques restant solides à la température de réaction, tels que des bases ou anhydrides d'acides; dans ce cas, on emploie de préférence des catalyseurs qui ne modifient pas pour le reste les gaz ou mélanges de gaz existants. Un tel contact conserve son action pendant des mois. Dans ce cas, on peut travailler

utilement à une température de 400-600° C sous la pression atmosphérique, et tous les composés de soufre du gaz seront alors transformés en acide sulfhydrique susceptible d'être facilement absorbés. La constance du contact est tellement grande que dans son application on n'a nullement besoin de faire disparaître tout d'abord du gaz industriel, de la façon usuelle, l'acide sulfhydrique libre qui existe et de ne transformer qu'ensuite, à l'aide du catalyseur, suivant la présente invention, les autres composés de soufre en acide sulfhydrique; au contraire, on peut faire passer le gaz brut directement sur le contact. Après l'extraction de l'acide sulfhydrique par absorption ou autre, le gaz ou le mélange de gaz est ensuite pratiquement exempt de tous composés de soufre. Par exemple, on est arrivé de cette façon, à faire baisser le contenu en soufre du gaz jusqu'en-dessous de 0,1 gr. pour 100 m³.

De préférence, on utilise, suivant l'invention, comme métaux catalyseurs, des métaux ou alliages métalliques, dont le point de fusion se trouve au-dessous de la température de réaction, tels que le plomb et l'étain. Lors de l'utilisation de tels métaux ou alliages on évite, par suite de l'addition de matières inorganiques restant solides à la température de réaction, telles que des bases ou des anhydrides d'acides, avec qui ces métaux sont en

Prix du fascicule : 5 francs.

mélange intime, que les métaux de contact se forment ou se rassemblent en gouttes à la température de réaction. C'est pourquoi il est également utile de se servir, comme supports solides des métaux facilement fusibles, de matières possédant une grande surface, ou bien de les y ajouter, par exemple, des supports très poreux.

Par exemple, on peut se servir comme catalyseur du chromate de plomb. Dans ce cas, on obtient, par suite de l'action réductrice du gaz employé un mélange d'oxyde de chrome et de plomb finement divisé qui produit l'effet désiré et se conserve pendant de longs mois. A la place des chromates, on peut également utiliser d'autres sels, par exemple des silicates, des aluminates et autres, ou encore des sels, dans lesquels le métal actif se trouve dans la partie basique, par exemple, du plomate de calcium. On peut également ajouter à ces sels encore d'autres matières, dans le but, ou d'augmenter l'action, par exemple du cuivre ou de l'oxyde de cuivre, ou d'augmenter la surface, par exemple du Kieselsäure (farine fossile) ou autres. On peut également utiliser certains des sels sus-mentionnés ou d'autres sels actifs en mélange. Cependant, dès le commencement, on peut partir du métal libre et amener celui-ci par la voie mécanique en un mélange intime avec les matières inorganiques restant solides et la température de réaction, ou on peut, en vue d'établir le contact, recouvrir d'un sel organique un corps inorganique solide d'une grande surface, tel que des fragments d'argile poreux ou de la pierre ponce et alors, sécher et réduire la masse.

Le choix des catalyseurs employés varie avec le genre de gaz ou vapeurs à épurer. Des catalyseurs, ne contenant pas de métal du groupe du fer, sont particulièrement précieux, s'il s'agit d'épurer des gaz qui ne doivent subir aucune autre modification par le contact. De la façon indiquée, on peut épurer complètement toutes sortes de gaz industriels, tels que le gaz d'éclairage, le gaz de générateur, le gaz à l'eau et autres, de leur contenu en sulfure de carbone et autres composés de soufre, en faisant réduire par l'hydrogène les composés de soufre, sous l'effet du catalyseur, et cela d'une façon quantitative, en acide sulfhydrique, qui peut ensuite également être enlevé quantitativement de la façon connue, par

exemple par des masses d'épuration du gaz ou par des charbons actifs. Les gaz ainsi purifiés peuvent ensuite être traités par d'autres catalyseurs, sans que pour cela ceux-ci soient exposés au danger d'un empoisonnement par le soufre, tandis que d'autre part, on peut extraire, sous une forme élémentaire, de l'acide sulfhydrique obtenu, le soufre contenu à l'origine dans le gaz.

Exemple d'exécution. — Dans un tube d'un diamètre de 5 cm², on dispose sur une longueur de 60 cm une quantité de catalyseurs de 300 cm³, se composant de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre en parties égales. On réduit d'abord cette masse au moyen d'un gaz réducteur, par exemple de l'hydrogène, du gaz à l'eau ou du gaz de générateur, à 400°, de sorte qu'elle ne possède plus de propriétés oxydantes. Maintenant, elle ne peut plus ni séparer du carbone, ni former du méthane; par contre, elle possède la seule qualité désirée, c'est-à-dire de pouvoir transformer en acide sulfhydrique les composés organiques de soufre de ces gaz. Lorsque le passage du gaz sera effectué, on enlèvera l'acide sulfhydrique de la façon usuelle, par exemple, au moyen de l'oxyde de fer limoneux, ou du charbon actif. Donc, ce catalyseur n'agit pas comme un moyen d'absorption destiné à des composés de soufre, mais bien comme transformateur catalytique. Pour cette raison, on peut utiliser la masse pendant une durée quelconque. Ainsi, on a fait passer à 500° sur les catalyseurs sus-mentionnés de 300 cm³ pendant des mois, du gaz à une vitesse de 1 m³ par heure, sans que pour cela le catalyseur ait montré une diminution de son activité. On a également établi qu'on peut même faire passer plus de 1 m³ de gaz par heure sur le catalyseur.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour l'épuration de gaz contenant du soufre, par transformation des composés de soufre contenant du carbone en acide sulfhydrique au moyen de catalyseurs et absorption de l'acide sulfhydrique, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseurs des métaux qui ont été amenés à un état finement divisé par leur mélange intime avec des matières inorganiques restant solides à la température de réduction, telles que des bases ou anhydrides d'acides.

2° On utilise des métaux ou alliages métalliques dont le point de fusion est inférieur à la température de réaction.

3° On emploie des matières de contact, qui pour le reste ne modifient pas les gaz ou mélanges de gaz existants.

4° On utilise pour les métaux de contact des supports d'une grande surface, infusibles à la température de réaction.

F. FISCHER ET H. TROPSCH.

Par procuration :
BLÉRY.