

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 703.692

Perfectionnements à la purification de l'hydrogène, des gaz contenant de l'hydrogène, de l'air et des autres gaz.

Société dite : TECHNICAL RESEARCH WORKS LIMITED et M. ERNEST JOSEPH LUSH résidant en Angleterre.

Demandé le 14 octobre 1930, à 15^h 44^m, à Paris.

Délivré le 10 février 1931. — Publié le 4 mai 1931.

On a connu récemment une augmentation dans la demande de l'hydrogène, en raison des procédés catalytiques pour la production d'ammoniaque synthétique, de méthanol synthétique et de l'hydrogénation des huiles grasses, qui ont conduit à une augmentation de production de l'hydrogène à partir du charbon. L'hydrogène ainsi obtenu contient des composés de soufre, tels que du bisulfure et de l'oxysulfure de carbone qui ont auparavant été enlevés avec un prix de revient considérable et même en n'arrivant pas toujours à une séparation complète.

De plus, les gaz industriels, tels que le gaz d'éclairage, le gaz des fours à coke, le gaz à l'eau carburé et le gaz de gazogène sont tous susceptibles de contenir des composés de soufre qu'il peut être, dans beaucoup de cas, désirable de séparer.

Il peut être aussi avantageux d'enlever ces composés de l'air, dans certains cas, comme dans les ateliers de préparation de la soie artificielle, du caoutchouc et dans les usines de préparation de bisulfure de carbone, ou dans d'autres usines utilisant ce produit.

Le but de la présente invention est de simplifier le procédé pour débarrasser ces

gaz des composés délétères du soufre, et, à cet effet, on utilise de la piperidine ou ses homologues, désignés ci-après sous le nom de piperidine, car cette dernière peut être obtenue dans des conditions suffisamment économiques dans le but recherché.

On a trouvé que, lorsque, par exemple, le gaz d'éclairage est amené à traverser la piperidine dissoute dans un solvant convenable, le bisulfure et l'oxysulfure de carbone sont complètement séparés.

On a trouvé également que la piperidine peut aussi être utilisée sous la forme d'un composé qui est facilement dissociable, comme, par exemple, ses composés avec le gaz carbonique. Les composés avec le gaz carbonique peuvent être utilisés à l'état sec, ou en suspension dans un liquide, ou en solution dans un solvant convenable.

Autrement, la piperidine peut être additionnée au gaz sous la forme de vapeurs, auquel cas elle se combine avec le bi ou l'oxy-sulfure de carbone pour produire des composés cristallins qui peuvent être séparés du courant gazeux de manière connue.

On a, en outre, trouvé que les composés cristallins produits par les réactions entre la piperidine et le bi ou oxysulfure de

carbone, peuvent être traités pour récupérer à la fois la piperidine et le bi ou oxysulfure, en soumettant les composés, en présence d'eau, à l'action de gaz carbonique sous pression, auquel cas le gaz carbonique est formé et le bi ou oxysulfure de carbone est libéré. Autrement, les composés peuvent être décomposés au moyen d'acide, le bi ou oxysulfure de carbone étant libéré et le sel de piperidine ainsi obtenu pouvant être traité avec de l'alcali pour régénérer la piperidine.

Lorsque cette dernière ou ses composés sont utilisés en solution ou en suspension, le choix de l'agent liquide dépend des caractéristiques du gaz à traiter. En général, une grande quantité de solvants peuvent être utilisés, comme, par exemple, des hydrocarbures comprenant du coaltar et des huiles minérales, des alcools mono et polyhydriques et des cétones. Les solvants utilisés seraient de préférence ceux faiblement volatils, de façon qu'ils ne soient pas entraînés dans le courant de gaz purifié.

L'eau elle-même peut être utilisée, mais en raison de son faible pouvoir dissolvant pour le bi et ou l'oxysulfure de carbone, son usage n'est pas aussi avantageux. De même, lorsque le gaz contient de l'humidité, il est préférable de ne pas utiliser des solvants miscibles dans l'eau, à cause de la dilution qui en résulte. En outre, lorsque le gaz contient du gaz carbonique, il peut, en présence d'eau, être soumis à une dissociation partielle du composé de bi ou oxysulfure avec la piperidine, de sorte que la séparation du bi ou de l'oxysulfure du courant gazeux, est moins complète.

Dans certains cas, par exemple, lorsqu'on utilise du carbonate de piperidine, il peut être avantageux d'utiliser de l'eau comme solvant pour augmenter la concentration de ce carbonate. Dans ce cas, il est bon d'utiliser une solution aqueuse de carbonate de piperidine, en présence d'une huile convenable non miscible avec l'eau et qui augmente la solubilité du bi ou oxysulfure.

La piperidine peut aussi être utilisée au lieu de, ou en combinaison avec l'ammoniac utilisé avec les sels de cuivre pour

enlever l'oxyde de carbone des gaz industriels, de manière connue.

Les exemples suivants représentent l'invention appliquée au cas particulier de la séparation du bi et de l'oxysulfure de carbone du gaz d'éclairage.

Comme cela ressort du premier des exemples suivants, le procédé peut faire partie d'un procédé général pour la récupération du benzol dans le gaz d'éclairage.

Exemple 1. — Le gaz d'éclairage, en principe libéré d'hydrogène sulfuré, d'ammoniac et d'impuretés goudronneuses et contenant de 7 à 9 centigrammes environ par dm³ de sulfure sous la forme de bi et d'oxysulfure de carbone est passé par un ou plusieurs laveurs ou nettoyeurs d'exécution convenable, une solution de piperidine ou de composé de piperidine avec le gaz carbonique dans du pétrole étant mise en circulation à contre-courant par rapport au gaz. Le pétrole ne contiendrait pas, de préférence, plus de piperidine qu'il n'y en resterait dissoute après transformation de cette dernière en son composé avec le gaz carbonique. Avec du gaz humide, cette proportion ne dépasserait pas 1%, mais si le gaz avait été séché préalablement, de plus fortes concentrations pourraient être utilisées sans aucune séparation ou carbonisation. (La solubilité du composé sec formé de piperidine et de gaz carbonique peut atteindre 10-15% du pétrole, mais avec l'addition d'eau, la plus grande partie du solide dissous est précipitée.) La quantité, de pétrole à faire circuler dépend de la concentration de la piperidine dissoute qui est d'environ 480 à 640 litres par 1.000 m³ de gaz, pour une solution à 1%. Pour récupérer les traces de piperidine volatilisées depuis les laveurs, le gaz purifié est passé par un ou plusieurs nettoyeurs dans lesquels du pétrole, ou de l'eau froide, ou de l'acide sulfurique dilué, libres de piperidine sont mises en circulation, la piperidine présente à l'état de vapeurs pouvant ainsi être entièrement séparée. Le pétrole quittant l'installation est filtré aussitôt que c'est nécessaire pour séparer les composés de piperidine et de gaz carbonique précipités, et si la récupération du benzol est désirable, le pétrole est ensuite

distillé pour séparer ce dernier. Le pétrole est ensuite renvoyé à l'installation après l'addition de piperidine fraîche ou d'un composé frais de piperidine avec le gaz carbonique pour remplacer la charge entraînée par la réaction avec le bi ou oxysulfure de carbone ou par volatilisation. Autrement, s'il est suffisamment libre de piperidine, le pétrole filtré peut d'abord être utilisé pour nettoyer le gaz purifié pour le débarrasser de la piperidine volatilisée dans les laveurs. La solution de la piperidine dans le pétrole avant d'être retournée aux laveurs peut d'abord être traitée au gaz carbonique ou avec un gaz qui en contient, pour transformer le radical en son composé avec le gaz carbonique.

Les composés solides de piperidine avec le bi et l'oxysulfure de carbone séparés par filtration sont traités dans un récipient chauffé à la vapeur comportant un recouvrement résistant aux acides, avec une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué d'environ 30-40% de concentration, qui peut consister en partie en acide utilisé dans le lavage de la piperidine obtenue des gaz purifiés, pour libérer la totalité du bi et oxysulfure de carbone, lorsque ces derniers peuvent être récupérés par distillation. La solution restante de sulfate de piperidine est traitée par une solution de soude caustique de 20 à 30% de concentration en quantité suffisante pour neutraliser la totalité de l'acide sulfurique précédemment utilisé; on a alors deux couches séparées, la couche supérieure consistant en solution de piperidine dans l'eau, et la couche inférieure en une solution saturée de sulfate de sodium. La solution de piperidine dans l'eau est séparée et traitée avec de la soude caustique granulée qui sépare l'eau, la solution de soude caustique produite se séparant en formant une couche inférieure qui peut être enlevée et utilisée dans la neutralisation de la solution de sulfate de piperidine. La piperidine séchée est récupérée pour un usage ultérieur.

Exemple 2. — Le gaz d'éclairage à peu près débarrassé d'hydrogène sulfuré, d'ammoniac et d'impuretés goudroneuses et contenant de 7 à 9 centigrammes environ par dm³ de sulfure présent sous la forme

de bi et d'oxysulfure est passé par plusieurs laveurs et nettoyeurs d'exécution convenable, contenant un mélange intime d'une partie en volume d'une solution aqueuse à 50% de carbonate de piperidine avec deux parties en volume de pétrole. 16 à 80 litres environ du mélange de pétrole et de solution de carbonate de piperidine sont nécessaires pour mille mètres cubes de gaz traités. Les traces de piperidine volatilisée depuis les laveurs sont enlevées par un lavage supplémentaire du gaz avec de l'eau ou de l'acide sulfurique dilués. Les cristaux des composés de bi et d'oxysulfure de carbone avec la piperidine sont séparés par filtration et traités en suspension dans l'eau dans un autoclave ayant un recouvrement ou une garniture en émail, avec du gaz carbonique, sous une pression de 30 à 50 atmosphères. Le bisulfure de carbone laissé libre forme une couche inférieure qui peut être enlevée de l'autoclave sous pression dans un second récipient sous pression, dans lequel il est lavé, alors qu'il est encore sous pression, avec une petite proportion d'alcali caustique ou d'un carbonate alcalin juste suffisant pour séparer le gaz carbonique dissous. La piperidine peut être facilement récupérée depuis la solution de carbonate de piperidine restante, pour être réutilisée dans la marche de l'installation.

RÉSUMÉ :

85

1° Un procédé pour débarrasser les gaz industriels, tels que le gaz d'éclairage ou similaires, des composés du soufre, tels que du bi et ou oxysulfure de carbone, qui consiste à soumettre le gaz à purifier à l'action de la piperidine et (ou) de ses homologues.

2° L'invention comprend aussi dans son cadre, les points suivants pris séparément ou en toutes combinaisons :

95

a. Le gaz à purifier est passé au travers d'une solution ou émulsion de piperidine ou de ses homologues;

b. La piperidine est de préférence employée sous la forme d'un de ses composés, tels que ses composés avec le gaz carbonique;

c. Le procédé fait partie de procédés

[703.692]

— 4 —

connus de purification des gaz, tels que celui utilisé pour la séparation de l'oxyde de carbone ou du benzol;

d. La piperidine et le bi et oxysulfure de carbone sont récupérés des composés obtenus dans les procédés de purification. 5

Société dite : TECHNICAL RESEARCH WORKS LIMITED ET M. ERNEST JOSEPH LUSH.

Par procuration :

SOCIÉTÉ DE CASSELAIN ET REEDYBAU.