

BREVET D'INVENTION.

3696

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 797.902

Procédé pour enlever le soufre de gaz en contenant.

Société dite : STUDIEN-UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 31 octobre 1935, à 14^h 13^m, à Paris.

Délivré le 24 février 1936. — Publié le 6 mai 1936.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 5 novembre 1934. — Déclaration du déposant.)

Pour enlever tous les composés, même organiques, du soufre de gaz renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on a déjà proposé aussi bien de décomposer catalytiquement les composés organiques du soufre à la chaleur, avec enlèvement subséquent de l'hydrogène sulfuré formé, que d'enlever directement ceux-ci au moyen de masses absorbant le soufre à température élevée. Ces deux façons de faire présentent leurs inconvénients particuliers. La purification catalytique fonctionne bien de façon continue et sans utilisation d'autres produits chimiques que ceux qui sont nécessaires pour enlever l'hydrogène sulfuré. Toutefois, ainsi qu'on le sait, il est impossible, de cette façon, d'enlever complètement en une seule opération même, les dernières traces de soufre et ainsi d'obtenir des gaz suffisamment purifiés tels que ceux, par exemple, qui sont nécessaires pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. L'enlèvement direct du soufre par combinaison chimique à la chaleur permet bien d'autre part d'enlever tout le soufre jusqu'à ne plus avoir que des traces inoffensives mais, pour chaque gramme de soufre enlevé, il faut une consommation correspondante de matière et il est nécessaire par suite de régénérer celle-ci.

Conformément à la présente invention, la purification se fait en deux étapes; d'abord, on décompose catalytiquement à température élevée, de façon connue en soi, la plus grande partie des composés organiques du soufre, avec enlèvement subséquent de l'hydrogène sulfuré formé et, ensuite, on fixe complètement par la chaleur le soufre qui reste encore, au moyen de masses retenant le soufre. On réussit ainsi à enlever complètement le soufre de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sans que leur composition subisse par ailleurs de modification. En utilisant ensemble les deux modes de purification différents, on obtient en même temps le résultat que l'on peut effectuer la purification complète de façon sensiblement plus avantageuse à plusieurs points de vue, que par l'une des deux façons seulement.

On ne demande plus, à la purification catalytique utilisée comme première étape, l'enlèvement difficile en soi des dernières traces de soufre. Par suite, on peut, au début, travailler en traitant de grands débits et transformer ainsi rapidement la plus grande partie. En second lieu, on n'a plus besoin de tenir compte de ce que, sous l'action des parois des appareils qui exercent une action catalytique, par exemple dans

Prix du fascicule : 5 francs.

les échangeurs de chaleur, il se forme par refroidissement, de façon plus ou moins poussée, dans les gaz qui passent des composés organiques du soufre qui sont constitués par de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré. De cette façon on peut sans inconvénient transférer la chaleur sensible des gaz sortant de l'échangeur de chaleur aux gaz entrant et ainsi la récupérer.

Comme on ne cherche pas à pousser complètement la décomposition au point de vue quantitatif, le gaz entrant peut entraîner encore avec lui une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Pour cette raison, il est possible d'effectuer la décomposition catalytique au cours de l'élimination normale de l'hydrogène sulfuré, en un point où la majeure partie de celui-ci a déjà été enlevée. De ce fait, non seulement, il est superflu d'enlever de façon spéciale l'hydrogène sulfuré, en aval de la purification catalytique, mais encore, dans la purification normale en ce qui concerne le soufre, par exemple au moyen d'oxyde de fer, on récupère encore le soufre qui était contenu au début dans les gaz en combinaison organique, ce qui seulement alors rend sa récupération bénéficiaire.

Pour la purification à chaud, constituant la deuxième étape, le procédé combiné selon l'invention donne également des avantages. Comme dans la première étape, en travaillant convenablement, on peut retirer 90 % et plus du soufre, la consommation en produits de purification à chaud nécessitée par la fixation chimique du restant du soufre est faible. En outre, ainsi qu'on l'a déjà constaté, il est possible de retenir au moyen de ces masses beaucoup mieux que sans la première étape selon l'invention, les dernières traces de soufre. Ainsi, par exemple, on a constaté que, dans le cas de masses de purification à chaud faites d'oxyde de fer et de carbonate alcalin, le rendement des masses, jusqu'à passage des premières traces de soufre, est d'autant plus grand que la concentration initiale de celui-ci est plus faible. L'effet technique de la combinaison des deux étapes dépasse donc la simple addition des effets des deux étapes individuelles. Au lieu de travailler avec les masses de purification en question, mélangées, on

peut pour la deuxième étape, même si cela est moins avantageux, par exemple faire passer d'abord les gaz sur du carbonate alcalin pour décomposer les composés organiques du soufre qui pourraient encore rester et ensuite fixer l'hydrogène sulfuré formé en le faisant passer sur de l'oxyde de fer.

On ne peut absolument pas retenir complètement le soufre de certains gaz, par exemple du gaz de four à coke, en utilisant une des deux étapes du procédé et cela du fait de la nature particulière des composés qu'ils renferment. La purification catalytique d'une part est gênée par les carbures d'hydrogène lourds. La purification à chaud d'autre part, par exemple au moyen des masses déjà indiquées ci-dessus, ne peut s'effectuer qu'à des températures si basses que certains composés du soufre particulièrement résistants, par exemple le thiophène, ne sont pas attaqués. Conformément à la présente invention, il est possible de retirer le soufre quantitativement même de gaz tels que les gaz de four à coke, par exemple en choisissant pour la première étape une température suffisamment élevée pour que les composés du soufre résistants soient transformés en d'autres composés organiques ou inorganiques qui peuvent être retirés ensuite dans l'une des deux opérations subséquentes d'enlèvement du soufre.

Pour retirer le soufre dans la deuxième étape, on peut bien utiliser n'importe laquelle des masses connues en elles-mêmes, retenant le soufre, comme par exemple des métaux finement divisés. Toutefois, il est particulièrement avantageux d'utiliser des masses de purification qui peuvent retirer complètement le soufre, déjà à des températures relativement basses. Ainsi, on peut utiliser les masses de purification ci-dessus mentionnées, déjà à 150-300°, pour enlever même les dernières traces de soufre. Pour la décomposition catalytique dans la première étape, il est nécessaire d'autre part de fonctionner à des températures supérieures à 300°.

Ceci permet en même temps de chauffer les gaz avant la deuxième étape au moyen des gaz chauds sortants, grâce à la chaleur à laquelle ils ont été portés avant la pre-

mière étape. De ce fait, on peut en même temps réduire les pertes de chaleur par échange de chaleur entre les gaz de réaction entrant et sortant, au moins dans la première étape. Ainsi qu'on l'a déjà dit ci-dessus, ceci est possible sans inconvénient par suite de la purification en deux étapes.

Si l'on applique le procédé en combinaison avec une hydrogénation catalytique subséquente de l'oxyde de carbone, il est encore possible d'utiliser les catalyseurs d'hydrogénation usés, dans la deuxième étape pour retenir les dernières traces de soufre car il s'agit là uniquement de quantités faibles. On peut également faire passer à température élevée le gaz dans la deuxième étape d'abord à travers une masse de purification à chaud particulière, telle que par exemple de l'oxyde de fer et de la soude, et retirer les dernières traces de soufre à l'aide du catalyseur d'hydrogénation usé, auquel cas ce dernier peut aussi rester dans l'appareil d'hydrogénation. Une utilisation de ce genre des catalyseurs d'hydrogénation est alors, par exemple, possible sans inconvénient lorsque ceux-ci peuvent être régénérés pour leur rôle particulier, par dissolution dans l'acide nitrique et précipitation subséquente, le soufre passant alors à l'état de sulfate dans la lessive de régénération.

Inversement, on peut utiliser ensuite à température élevée, comme catalyseur de décomposition efficace, des masses de purification à chaud usées, pourvu que celles-ci aient absorbé suffisamment de soufre. Par suite, la purification en ce qui concerne le soufre, selon l'invention, peut s'effectuer de façon particulièrement avantageuse en utilisant une seule et même masse, d'abord pour enlever les dernières traces de soufre résiduel puis en la plaçant en un point correspondant de la première étape, en enlevant complètement le soufre à une température qui n'est d'abord pas augmentée, par exemple 300° et enfin, en l'utilisant comme catalyseur de décomposition à une température augmentée de façon correspondante, par exemple 400°. Cette possibilité de double utilisation ne pouvait pas être prévue.

Exemple 1. — On retire ce gaz à l'eau brut, d'abord, au moyen d'une purification à sec,

jusqu'aux dernières traces d'hydrogène sulfuré, en le mettant au contact des 2/3 de la masse (oxyde de fer) nécessaire pour enlever complètement l'hydrogène sulfuré. On le réchauffe ensuite dans un échangeur de chaleur, au moyen de gaz à l'eau sortant de la purification catalytique et on le porte à 400° dans un appareil de chauffage de gaz. On le traite ensuite avec un catalyseur de décomposition qui peut consister par exemple en copeaux sulfurés ou en laine d'acier ou en un mélange d'une partie de sulfure de cobalt et de deux parties d'oxyde de molybdène, ou encore en nickel précipité sur un support céramique. Le gaz passe alors de nouveau dans l'échangeur de chaleur et est refroidi dans un refroidisseur à la température ambiante; il est alors traité avec le dernier 1/3 de la masse de purification à sec pour enlever l'hydrogène sulfuré. Le gaz est ensuite chauffé à 250° par les gaz sortant de l'appareil de chauffage de gaz et il passe, à cette température, à travers une masse de purification à chaud en grains, consistant en deux parties de masse Lux et une partie de soude. En sortant de celle-ci, dans le gaz à l'eau, qui par ailleurs est resté sans modification, on ne peut plus déceler la moindre trace de soufre par les moyens d'analyse habituels.

Exemple 2. — Un mélange en parties égales de gaz à l'eau et de gaz de four à coke parcourt, dans l'ordre, une purification humide en ce qui concerne l'hydrogène sulfuré fonctionnant avec des schlamms d'oxyde de fer, un échangeur de chaleur, un réchauffeur à 450°, un catalyseur de décomposition consistant en une masse de purification à chaud sulfurée usée, faite de masse Lux et de soude, l'échangeur de chaleur, un refroidisseur, une purification à sec pour enlever l'hydrogène sulfuré au moyen de masse Lux, un réchauffeur de gaz qui est alimenté par les gaz chauds sortant du premier réchauffeur, à 230°, une masse de purification et enfin un catalyseur d'hydrogénation usé ayant une teneur de 0,5 gr. de soufre résiduel pour 100 mc. Ce traitement retire complètement le soufre du gaz, ne nécessite que des quantités minima de masses de purification à chaud fraîches, ainsi que de gaz chauds et amène

en même temps la majeure partie du soufre fixé organiquement sous une forme utilisable pendant la purification à sec. Ainsi qu'on le voit, ce procédé donne un effet total particulièrement avantageux.

RÉSUMÉ.

Procédé pour retirer catalytiquement le soufre fixé organiquement de gaz renfermant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en deux étapes avec éventuellement enlèvement intermédiaire de quantités d'hydrogène sulfuré résultant du traitement dans la première étape, procédé caractérisé par le fait que dans la deuxième étape, la transformation des composés organiques du soufre non décomposés se fait à des températures inférieures à 300° à l'aide de catalyseurs particulièrement efficaces tandis que, dans la première étape, la décomposition se fait avec des catalyseurs moins

efficaces, mais à des températures plus élevées, de façon correspondante.

Ce procédé peut encore être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Pour enlever le soufre résiduel dans la deuxième étape, on utilise des masses de carbonate de métaux alcalins et d'oxydes ou d'hydroxydes de fer ;

2° Les masses de purification à chaud, usées et suffisamment chargées en soufre de la deuxième étape, sont utilisées dans la première étape du procédé comme catalyseurs de décomposition.

Société dite :

STUDIEN-UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT

m. b. H.

Par procuration :

BRANDON, SIMONNOT et RINUT.