

N° 641.295



Classification internationale

C 10 k

Brevet mis en lecture le :

- 1 - 4 - 1964

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
ET DE L'ÉNERGIE**BREVET D'INVENTION**

Le Ministre des Affaires Économiques et de l'Énergie,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 13 décembre 1963 à 14 h. 55

au greffe du Gouvernement provincial de Liège;

ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESellschaft,
Reuterweg 14, Francfort s/M. (Allemagne),
repr. par Mr E. Laguesse-Hamel à Liège,

un brevet d'invention pour : Procédé pour la conduite d'installations
de conversion de l'oxyde de carbone,

(Inv. Mr E. Bratzler),

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 13 décembre
1962.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurent joints un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 décembre 1963.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS

A 4701

641295

Mémoire descriptif déposé à l'appui de la demande de brevet pour :
"PROCÉDE POUR LA CONDUITE D'INSTALLATIONS DE CONVERSION DE L'OXYDE
DE CARBONE"

formé par

METALLGESSELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT à Francfort s/M., Allemagne.

Faisant l'objet d'une demande de brevet déposée en Allemagne Fédérale le 15 décembre 1962 sous le n° M 55 148 IVa/121 au nom ci-dessus.

Inventeur : Dr. Karl Bratzler.

Le brevet français n° 1.309.504 décrit un procédé pour la mise en oeuvre d'installations destinées à la conversion de l'oxyde de carbone que contiennent des produits gazeux de combustion, et dans lesquelles le gaz à convertir est chauffé dans un saturateur et saturé avec de la vapeur d'eau tandis que le gaz converti est ensuite refroidi par ruissellement d'eau dans un appareil conçu à cet effet, l'eau circulant en permanence et en circuit clos à travers le saturateur et l'appareil de refroidissement, tandis qu'on utilise dans celui-ci l'une des solutions aqueuses connues à réaction alcaline et absorbant les constituants acides du gaz.

La solution à réaction alcaline absorbe dans le saturateur, et avant la conversion du gaz de départ, les constituants

acides qu'il contient, de préférence le sulfure d'hydrogène, l'anhydride carbonique et le cyanure d'hydrogène.

Dans l'appareil de refroidissement, après la conversion, la solution à réaction alcaline absorbe dans le gaz converti les constituants acides dégagés par la conversion, c'est-à-dire l'anhydride carbonique résultant de la réaction de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau, ainsi que le sulfure d'hydrogène formé par la dissociation hydrogénante des composés organiques du soufre.

A titre d'exemples de solutions d'absorption appropriées, on peut citer les sels alcalins d'acides inorganiques ou organiques faibles, des amino-acides et des oxybenzènes (phénols), par exemple les carbonates, phosphates, borates, vanadates, arsénates, les phénolates et les sels d'acides aminés inférieurs (alkalies) du sodium et du potassium.

Sur la solution d'absorption circulant en circuit clos à travers le saturateur et le refroidisseur de l'installation de conversion, on prélève un courant partiel qu'on soumet éventuellement au refroidissement et à la détente, pour le faire passer ensuite dans une installation de régénération connue en soi, et qu'on réintroduit dans le circuit clos du saturateur et du refroidisseur après la régénération. Cette régénération de la solution d'absorption chargée a lieu par chauffage et (ou) évaporation, ou barbotage d'air ou d'un gaz inerte.

La présente invention concerne une amélioration et une simplification de ce procédé pour les applications, dans lesquelles il s'agit essentiellement d'extraire le sulfure d'hydrogène résiduel du gaz de départ, et le sulfure d'hydrogène formé pendant la conversion par les composés organiques du soufre. C'est le cas, notamment lorsqu'il s'agit de modifier un gaz de ville ou destiné à la distribution à grande distance, pour le débarrasser de sa nocivité par la conversion de l'oxyde de carbone qu'il contient,

ou pour améliorer sa densité ou son pouvoir calorifiques, par exemple pour le mélanger avec du gaz naturel ou du gaz industriel provenant de raffineries. On dispose alors d'un gaz de départ, généralement sous la forme d'un gaz brut pré-épuré, ne présentant qu'une faible teneur en anhydride carbonique et en sulfure d'hydrogène, et dans lequel on peut laisser au moins en partie l'anhydride carbonique formé pendant la conversion, de sorte qu'il suffit d'en extraire essentiellement le sulfure d'hydrogène nouvellement formé pendant la conversion.

Le procédé selon l'invention consiste à ajouter au gaz de départ à traiter, avant son entrée dans le saturateur une faible proportion d'oxygène, par exemple sous forme d'air, suffisante pour oxyder en thiosulfate de sodium ou en sulfate de sodium le sulfure d'hydrogène, combiné sous forme de sulfhydrate de sodium dans le liquide alcalin du circuit clos. La quantité d'oxygène nécessaire à cet effet est à peu près 3 à 4 fois supérieure à la quantité stoechiométrique d'oxygène calculée pour cette oxydation, et atteint sous la forme d'air une proportion inférieure à 1,5 % en volume du gaz à traiter.

On connaît également des solutions d'absorption sélectives pour le sulfure d'hydrogène, qui se prêtent à la régénération par aération en dégageant du soufre élémentaire, qu'on sépare par filtrage. Il s'agit par exemple de solutions aqueuses d'arséniate d'alcali ou de ferrocyanure de potassium.

Grâce à l'addition d'air au gaz à traiter, le sulfure d'hydrogène combiné sous la forme de sulfhydrate de sodium dans la solution alcaline circulant à travers le saturateur et le refroidisseur est rapidement oxydé en thiosulfate de sodium ou en sulfate de sodium, en passant par le soufre élémentaire. L'acide cyanhydrique présent dans le gaz est combiné sous forme de cyanure d'alcali et il est transformé en rhodanure d'alcali par l'intermédiaire du soufre que contient la solution.

Pour accélérer l'oxydation du sulfure d'hydrogène absorbé, on peut ajouter à la solution des composés donneurs d'oxygène en soi connus. Convientement, par exemple, à cette fin, des substances organiques agissant comme systèmes oxydo-réducteurs, comme les quinones et les leucodérivés de colorants. Dans les cas où le gaz à débarrasser de l'hydrogène sulfuré contient déjà une certaine teneur en oxygène, une addition complémentaire de ce dernier n'est nécessaire que lorsque le rapport molaire entre la teneur primitive en oxygène et le total de l'hydrogène sulfuré à éliminer est inférieur à 0,5. Le rapport molaire entre l'oxygène et l'hydrogène sulfuré doit, toutefois, s'élever entre 1,0 et 1,5. Par conséquent, tant que ce rapport entre l'oxygène présent dans le gaz et le total de l'hydrogène sulfuré à éliminer n'est pas atteint, il s'indique d'ajouter au gaz, de l'oxygène ou des gaz oxygénés, de l'air de préférence, jusqu'à établissement d'un rapport molaire d'environ 1,0 à 1,5.

Afin que la concentration des sels formés de cette manière dans la solution, ne puisse atteindre le niveau de saturation, on évacue, périodiquement ou d'une manière continue, une partie de la solution pour la remplacer par de la solution fraîche.

Le dessin annexé représente à titre d'exemple le schéma de circulation d'une installation convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Cette installation comprend essentiellement une colonne de saturation 2, une colonne de refroidissement par ruissellement 12, une colonne de réaction 7 pour la conversion et des échangeurs de chaleur 5 et 19.

Le gaz de départ, dont la teneur en CO doit être convertie en hydrogène et anhydride carbonique par réaction avec la vapeur d'eau, et qui peut éventuellement encore contenir une certaine proportion de sulfure d'hydrogène, entre par le conduit 1 dans la colonne de saturation 2 garnie intérieurement d'éléments de

5

Pendant cette circulation à contre-courant du gaz et du liquide contenant en dissolution l'un des sels d'alcali précités, pour l'absorption du sulfure d'hydrogène, le sulfure d'hydrogène éventuellement encore présent dans le gaz de départ est absorbé dans la colonne 2, tandis que le sulfure d'hydrogène, formé dans la colonne de conversion par les composés organiques du soufre, est absorbé par la solution circulant en circuit fermé pendant le passage du gaz converti à travers la colonne de refroidissement 12. Une faible addition, au gaz brut, d'air dans le conduit d'admission 1, par une tuyauterie latérale 1a, avant l'entrée dans la colonne 2, permet, suivant la quantité d'oxygène ajoutée, d'oxyder en soufre, sulfate et thiosulfate le sulfure d'hydrogène absorbé par la solution, ou de le combiner pour la formation de rhodanure. Il en résulte une consommation de sel alcalin de la solution dans une proportion correspondant à la teneur en H_2S . Pour empêcher l'enrichissement de la solution en circulation par ce produit d'oxydation du soufre, on évacue, périodiquement ou d'une manière continue, une faible partie de la solution de lavage par un conduit 21, dans lequel est intercalé un obturateur 22. Une pompe d'alimentation 23 aspire dans le réservoir 24 une quantité correspondante de solution d'absorption fraîche pour la refouler par un conduit 25 dans le circuit clos du liquide.

Exemple -

Le gaz de départ, entrant à la température ambiante dans la colonne de saturation pour la conversion, est un gaz de fours à coke présentant la composition suivante :

CO_2	2,2 % en vol.
H_2S	0,003 % en vol-46 mg/m ³ N
HCN	= 35 mg/m ³ N
Composés org. du soufre, teneur en S	= 168 mg/m ³ N

3

CH ₄ ET hydrocarbures supérieurs	23,8 % en vol.
CO	11,0 % "
H ₂	52,1 % "
N ₂	10,7 % "
O ₂	0,2 % "

Dans la colonne de saturation 2, ce gaz de départ est porté à une température de 55°C par une solution aqueuse très chaude, contenant 14 g de soude et 5 g d'acide 2,7-anthraquinone-disulfonique par litre, et simultanément saturé avec de la vapeur d'eau. Il cède alors complètement son sulfure d'hydrogène à la solution. Après une addition de vapeur d'eau sous une certaine pression, le gaz est porté à une température de 150°C et passe ensuite, débarrassé de H₂S, à travers l'échangeur de chaleur 5 dans la colonne de conversion 7.

Le sulfure d'hydrogène, d'abord combiné sous forme de NaHS par la solution d'absorption dans la colonne de saturation, est oxydé en thiosulfate ou sulfate par l'oxygène que contient le gaz, et ce grâce à l'action catalytique de l'acide 2,7-anthraquinone-disulfonique, de sorte que la solution descendant dans le bas de la colonne de saturation ne manifeste plus aucune réaction typique de H₂S. En même temps, une partie de l'acide prussique (env. 50 %) est retenue par la solution et convertie en rhodanure d'alcali par l'oxygène.

Dans la colonne de conversion, la conversion du CO en CO₂ et H₂ est assurée par la vapeur d'eau. Le résidu d'acide prussique est simultanément converti en ammoniac et oxyde de carbone. Les composés organiques du soufre donnent du sulfure d'hydrogène, de sorte que le gaz sortant de la colonne de conversion contient une nouvelle teneur en H₂S, de 178 mg/m³N.

Le gaz est ensuite refroidi jusqu'à 159°C dans les échangeurs de chaleur 5 et 10, et passe à cette température dans la

colonne de refroidissement 12 dans laquelle il est refroidi jusqu'à 62°C par ruissellement de la solution d'absorption venant de la colonne de saturation, tandis qu'il est débarrassé jusqu'à une teneur résiduelle de 0,6 mg/m³N, du sulfure d'hydrogène reformé pendant la conversion. Le gaz épuré, sortant de l'échangeur final de refroidissement 25 présente alors la composition suivante :

CO ₂	10,8 % en vol.
Hydrocarbures	21,8 % en vol.
CC	1,3 % en vol.
H ₂	56,3 % en vol.
N ₂	9,8 % en vol.
O ₂	0,0 % en vol.
H ₂ S	1 mg/m ³ N

Le sulfure d'hydrogène absorbé dans la colonne de refroidissement, et combiné sous la forme de NaHS est oxydé en thio-sulfate, sulfate et en soufre élémentaire après le passage de la solution d'absorption dans la colonne de saturation, et ce par l'oxygène que contient le gaz de départ, et en présence de l'acide 2,7-anthraquinone-disulfonique exerçant une action catalytique.

Dans une installation traitant par heure 6400 m³N de gaz, et où la solution circule avec un débit horaire de 39 m³, on évacue la solution d'absorption avec un débit de 92 l/h dès que la teneur de cette solution en sels de soufre atteint 55 g/l. On remplace ce volume par un volume sensiblement égal de solution fraîche, contenant 14 g de soude et 5 g d'acide 2,7-anthraquinone-disulfonique par litre.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la désulfuration de gaz, en combinaison avec la conversion de l'oxyde de carbone, dans lequel le gaz à désulfurer et à convertir est chauffé et saturé de vapeur d'eau dans un saturateur, et le gaz traité et converti est refroidi dans un refroidisseur à ruissellement, en quoi s'effectue, à travers le saturateur et le refroidisseur, une circulation d'une des solutions connues, aqueuses, à réaction alcaline et absorbant l'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'au gaz brut, on ajoute de l'oxygène ou des gaz oxygénés, de l'air en particulier, jusqu'à obtention d'un rapport molaire d'au moins 0,5 entre l'oxygène et le total de l'hydrogène sulfuré à éliminer.

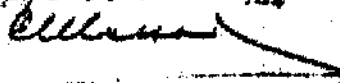
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au gaz brut, on ajoute de l'oxygène ou des gaz oxygénés, comme de l'air, jusqu'à établissement d'un rapport molaire d'environ 1,0 à 1,5 entre l'oxygène et le total de l'hydrogène sulfuré à éliminer.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse, à réaction alcaline et absorbant l'hydrogène sulfuré utilisée comme liquide de traitement dans le saturateur et le refroidisseur, on ajoute, de manière en soi connue, des matières qui catalysent le passage de l'oxygène dans la solution et l'oxydation de l'hydrosulfure de sodium formé lors de l'absorption.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un courant partiel de la solution conduite en circuit à travers le refroidisseur et le saturateur est, après enrichissement en sels de soufre, périodiquement ou en continu, retirée du système, et remplacée par de la solution d'absorption fraîche.

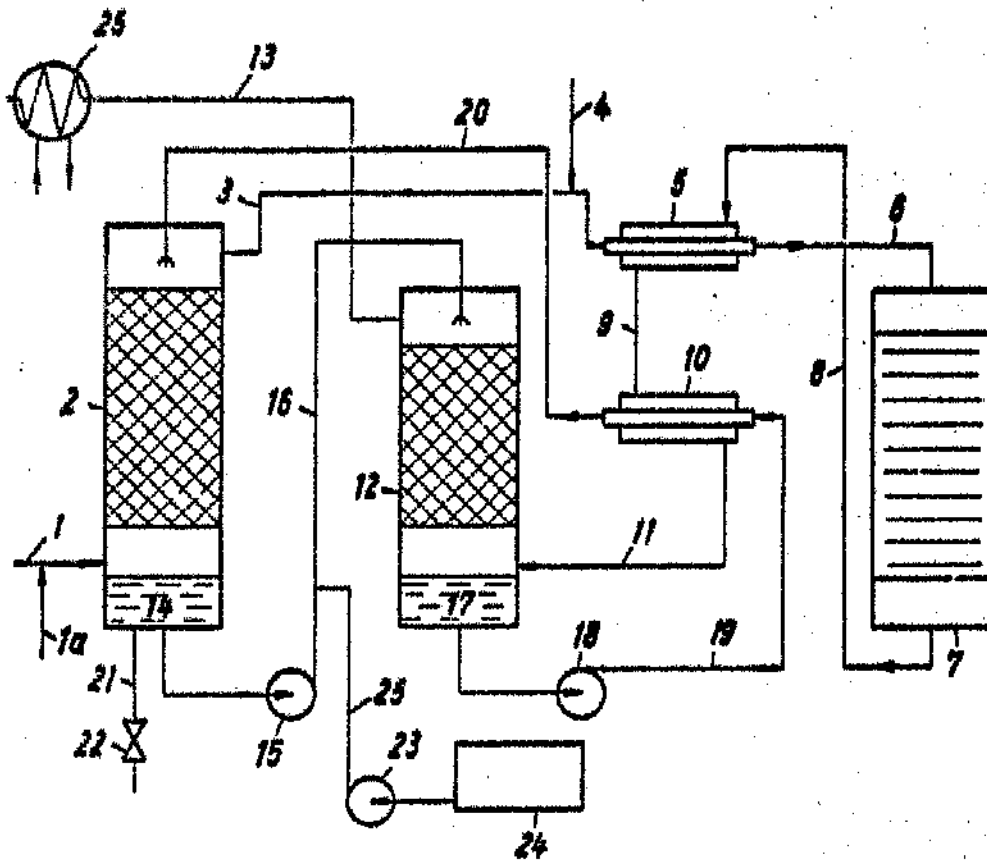
Liège, le 13 décembre 1963

p. Pour: METALLGEBIELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT
Société LAQUEUR-CHIMIE



641293

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT



Par Fom: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

Ons LAGUESSE-HAMAL

Belmont
Liège, le 13 décembre 1963