

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 849.158

3607

Perfectionnements apportés aux procédés pour débarrasser des gaz, contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, des composés organiques du soufre.

Société dite : STEINKOHLEN-BERGWERK «RHEINPREUSSEN» résidant en Allemagne.

Demandé le 20 janvier 1939, à 15^h 2^m, à Paris.

Délivré le 7 août 1939. — Publié le 15 novembre 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 2 juillet 1938. — Déclaration du déposant.)

On sait que des gaz industriels, contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, peuvent être débarrassés des impuretés constituées par des composés organiques du soufre, en faisant passer ces gaz, à des températures comprises entre 150° et 300° C., sur des catalyseurs contenant des carbonates alcalins mélangés intimement aux oxydes ou hydroxydes du fer. De cette manière on peut réduire la teneur de ces composés, dans du gaz à l'eau, jusqu'à 0,1 à 0,2 gramme de soufre par 100 m³. Par contre on a constaté de différents côtés et à diverses reprises qu'un tel traitement appliqué à d'autres gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ne donne que des résultats peu probants. Par exemple en traitant de cette manière du gaz d'éclairage ou du gaz de fours à coke on observe que sa teneur en soufre organique est à peine modifiée. Cette particularité peut être expliquée par le fait que les composés organiques du soufre, que ces gaz contiennent, sont surtout d'une nature cyclique et qu'ils ne sont pas décomposés par un traitement thermique à l'aide d'oxydes de fer alcalinisés. On a également constaté que d'autres gaz industriels, tels que des gaz de distillation du lignite, des gaz recueillis dans les

installations de cracking, donnent de mauvais résultats en étant désulfurés de cette manière malgré que ces gaz ne contiennent qu'une faible quantité de composés organiques du soufre, de nature cyclique.

On a observé que des matières d'épuration constituées par des oxydes de fer alcalinisés, permettent d'obtenir un enlèvement bien meilleur de tous ces composés du soufre (y compris les composés cycliques) quand on débarrasse les gaz, avant leur traitement thermique en présence de ces substances, des constituants formateurs de résine ou de gommés. On a trouvé que dans un grand nombre des gaz industriels susdits se trouvent des impuretés dont les concentrations, malgré qu'elles soient très petites, exercent néanmoins une influence nettement défavorable sur la séparation du soufre. Ces impuretés sont constituées par des vapeurs de différents composés hydrocarbonés non saturés lesquels, sous des influences les plus diverses, ont une forte tendance à former des « gommés » de nature résineuse. Ces composés, connus *per se* et qui sont, par exemple, le di-acétylène, les cyclopentadiés, le styrôl, peuvent être trouvés, avec des concentrations de 1 à 10 gr./m³ dans les gaz industriels les plus

Prix du fascicule : 10 francs.

divers. Une méthode simple et efficace pour déceler l'ensemble de ce groupe d'hydrocarbures, que l'on peut désigner d'une manière générale comme étant des « formateurs de résine ou de gommés », consiste à laver le gaz à examiner avec des solutions de formaldéhyde dans de l'acide sulfurique. On obtient, lorsque de tels formateurs de résine se trouvent dans les gaz avec les concentrations susindiquées, la coloration foncée du réactif ou la séparation de flocons, déjà quand seulement quelques litres de ces gaz ont traversé ce réactif. On a trouvé, lorsque ces impuretés sont absentes, que l'on peut séparer complètement le soufre d'avec tous les gaz industriels contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. L'enlèvement des formateurs de résine agit donc d'une manière fortement avantageuse sur la séparation du soufre de même qu'elle est nécessaire pour l'exécution de synthèses catalytiques, par exemple pour l'obtention d'essence par synthèse selon Fischer et Tropsch. Cet enlèvement des formateurs de résine, qui précède la désulfuration par des oxydes de fer alcalinisés, peut se faire à l'aide de charbons actifs ou de terre à blanchir. En utilisant des charbons actifs, la séparation des formateurs de résine a lieu, avantagusement, avec du gaz froid après enlèvement de l'hydrogène sulfuré et avant le réchauffage du gaz nécessaire à la séparation des composés organiques du soufre. Quand on a recours à de la terre à blanchir, la séparation de ces formateurs de résine se fait de préférence après le réchauffage du gaz à purifier et avant sa mise en contact avec les oxydes de fer alcalinisés.

Exemple 1. — Un gaz de synthèse, constitué par du gaz de four à coke et du gaz à l'eau et qui contient 15 grammes de composés organiques du soufre par 100 m³ et qui a été débarrassé de la manière connue de l'hydrogène sulfuré, ne peut être séparé des composés organiques du soufre que d'une manière imparfaite en étant traité par des oxydes de fer alcalinisés à 250° C. et selon le brevet allemand n° 651.462. On a constaté que lorsqu'on utilise une masse catalysante fraîche et lorsque 22 m³ du gaz ont passé dans 1 kilogramme de cette

masse, que la teneur en soufre organique dans le gaz recueilli atteint 10 gr./100 m³. Par contre si on fait passer le gaz à 200° C. sur de la terre à blanchir activée, avant le traitement par les oxydes de fer alcalinisés, on constate que dans les mêmes conditions la teneur en soufre du gaz recueilli après le contact avec le fer, est réduite à 0,23 gr./100 m³. Cette effet épuratif subsiste après le traitement de 800 m³ pour chaque kilogramme de terre à blanchir et chaque kilogramme de catalyseur de fer et à partir de ce moment les formateurs de résine ne sont plus retenus par la terre à blanchir. La teneur en soufre augmente alors le traitement de 0,3 à 5 grammes après le traitement de séparation du soufre. Pendant toute la durée de l'essai l'action de la terre à blanchir se limite à l'enlèvement des formateurs de résine. Par contre la teneur en soufre organique n'est pas diminuée par l'action de la terre à blanchir.

Exemple II. — On fait passer sur 1,5 kilogramme de charbon actif du gaz de four à coke exempt de H₂S mais riche en formateurs de résine et contenant, en outre, 12 grammes de soufre organique par 100 m³. Après passage de 40 m³ de ce gaz, les composés du soufre n'étaient plus adsorbés par le charbon, de sorte que la teneur en soufre du gaz sortant du charbon était aussi élevée que celle pénétrant dans celui-ci. Par contre dans le gaz sortant on n'a décelé des formateurs de résine qu'après le passage de 240 m³. Jusqu'alors les composés organiques du soufre étaient enlevés complètement. Sans intervention des charbons actifs on n'a obtenu, de prime abord, qu'une désulfuration de 12 à 10 grammes. Dès que les formateurs de résine commencent à passer, on écarte le charbon du courant gazeux et on le lave, de la manière connue, avec de la vapeur d'eau, on le sèche et on le refroidit. Le charbon présente alors la même action favorable qu'au début de l'essai de sorte que le gaz traité à l'aide de ce charbon peut, à nouveau, être épuré complètement ou intégralement en le faisant passer sur le catalyseur constitué par du fer alcalinisé.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet des perfection-

nements apportés aux procédés pour débar-
rasser les gaz contenant de l'oxyde de
carbone et de l'hydrogène des composés or-
ganiques du soufre à l'aide de mélanges de
5 carbonates alcalins et d'oxydes ou hydroxy-
des du fer à des températures comprises
entre 150° et 300° C., lesquels perfection-
nements consistent, principalement, à sou-
mettre préalablement les gaz à un traite-
10 ment par des substances d'adsorption telles
que des charbons actifs ou de la terre à
blanchir pour débarrasser ces gaz des for-
mateurs de résine ou de gommes qu'ils con-
tiennent.

15 L'invention vise plus particulièrement

certaines modes d'application ainsi que cer-
tains modes de réalisation desdits perfec-
tionnements; et elle vise plus particulière-
ment encore, et ce à titre de produits indus-
triels nouveaux, les gaz épurés selon les
procédés comportant application desdits
perfectionnements, ainsi que les appareils
et installations pour la mise en œuvre de
ces procédés.

Société dite : STEINKOHLLEN-BERGWERK

«RHEINPREUSSEN».

Par procuration :

Charles WEISMANN.