

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 02550

(54) Procédé pour l'hydrodésulfuration de gaz naturel contenant des composés organiques du soufre et de l'oxygène.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 01 D 53/00; B 01 J 12/00; C 01 B 17/48.

(22) Date de dépôt..... 15 février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 33 du 19-8-1983.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

(72) Invention de : André Deschamps, Jean Cosyns et Jean-François Le Page.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

L'invention concerne un procédé permettant d'effectuer l'hydrodésulfuration de gaz naturel, renfermant simultanément des composés organiques du soufre et de l'oxygène.

- 5 Le gaz naturel, distribué par réseau, renferme des traces de composés organiques du soufre, provenant d'une désulfuration incomplète ou introduits volontairement pour donner une odeur au gaz (généralement du tétrahydrothiophène ou THT). Malgré leur faible concentration dans le gaz (par exemple 10 à 30 mg de THT
- 10 par normal m³ de gaz), ces composés soufrés sont gênants lorsque le gaz est utilisé en présence de catalyseurs sensibles au soufre. C'est notamment le cas lorsque ce gaz est utilisé pour fabriquer de l'hydrogène ou du gaz de synthèse par reformage à la vapeur d'eau, par exemple dans les usines de fabrication d'ammoniac
- 15 ou de méthanol.

- Généralement ce gaz est alors désulfuré par traitement à l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrodésulfuration assurant la transformation du ou des composés organiques du soufre en hydrogène
- 20 sulfuré qui peut ensuite être facilement séparé ou capté par une masse à base d'oxyde de zinc, par exemple. Les catalyseurs utilisés dans l'étape d'hydrodésulfuration sont généralement à base de cobalt et molybdène ou nickel et molybdène sur un support d'alumine.

- 25 Le gaz de réseau peut parfois contenir, en plus, de faibles quantités d'oxygène provenant d'additions d'air effectuées pour ajuster le pouvoir combustible des gaz trop riches. La teneur en oxygène est généralement comprise entre 0,05 et 1 % Volume. On observe
- 30 dans ces conditions un mauvais fonctionnement des catalyseurs d'hydrodésulfuration : une partie du soufre est transformé en soufre élémentaire et/ou en dioxyde de soufre qui ne sont pas captés par la masse d'oxyde de zinc et empoisonnent les catalyseurs utilisés dans le traitement ultérieur du gaz.

- 35 Pour remédier à cet inconvénient il a déjà été proposé, comme

dans le brevet US 4 181 503, d'éliminer, dans une première étape, l'oxygène par traitement du gaz additionné d'hydrogène sur un catalyseur à base de platine, puis, dans une deuxième étape, de traiter le gaz déoxygéné sur un catalyseur d'hydrodésulfuration
5 à base de nickel et molybdène pour transformer le soufre organique en hydrogène sulfuré. Ce procédé nécessitant l'emploi de deux catalyseurs a l'inconvénient d'être coûteux.

On a maintenant découvert, et c'est ce qui fait l'objet de l'inven-
10 tion, que l'on peut réaliser ces deux opérations en une seule étape en utilisant un catalyseur à base de palladium dans les conditions décrites ci-après.

Selon le procédé de l'invention, un gaz contenant plus de 2 mg/Nm³,
15 par exemple, de 2 à 20 mg/Nm³, plus généralement de 4 à 12 mg/Nm³ de soufre sous forme de composés organiques du soufre et de 0,05 à 2 % en volume, plus généralement de 0,1 à 1 % en volume d'oxygène est traité par un gaz renfermant de l'hydrogène à une température de 300 à 450 °C, de préférence 345 à 400 °C, sur un catalyseur
20 à base de palladium.

Le gaz d'hydrogénation peut être de l'hydrogène relativement pur ou, plus avantageusement, un gaz industriel renfermant à la fois de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

25

Les catalyseurs utilisables selon l'invention sont constitués de 0,1 à 5 % en poids de palladium déposé sur (ou incorporé à) tout support convenable tel que l'alumine ou la silice, par exemple, la surface spécifique de ce support (méthode BET) étant comprise
30 de préférence entre 5 et 400 m²/g. On peut utiliser toute méthode appropriée pour incorporer le palladium telle que notamment : par imprégnation avec une solution aqueuse d'un composé de palladium, par exemple une solution aqueuse de nitrate, de chlorure, ou de complexe aminé du type Pd (NH₃)₄ X₂ (X étant un anion) ou
35 bien encore avec une solution constituée par un organo complexe tel que l'acétylacétonate de palladium dissous dans un composé

organique approprié.

Après l'imprégnation, le composé de palladium est traité de toute manière convenable pour obtenir le métal réduit, par exemple
5 par calcination à l'air suivie de réduction sous hydrogène. On peut aussi, préalablement à son emploi, traiter le catalyseur avec un mélange d'hydrogène et de composé sulfuré tel que l' H_2S par exemple.

- 10 La vitesse spatiale, c'est-à-dire le volume de gaz (compté dans les conditions normales de température et de pression) traité par volume de catalyseur et par heure, est comprise entre 500 et 10000, plus généralement entre 1000 et 5000.
- 15 La quantité d'hydrogène est au moins égale à la quantité théoriquement nécessaire à la conversion des composés organiques du soufre en hydrogène sulfuré et à la transformation de l'oxygène en vapeur d'eau . Elle est de préférence au moins égale à deux fois cette quantité, et généralement de 2 à 6 %
20 en volume de la quantité de gaz naturel.

La pression opératoire peut varier largement, par exemple entre 1 et 80 bars. On préfère généralement opérer à la pression du réseau ou à celle du procédé utilisant le gaz, c'est-à-dire générale-
25 ment entre 20 et 60 bars.

Par gaz naturel, on entend un gaz renfermant du méthane, par exemple le gaz naturel proprement dit ou les gaz associés provenant d'un puits de pétrole. Le procédé concerne également le traitement
30 de méthane de synthèse.

EXEMPLE

L'exemple suivant, non limitatif, est donné pour illustrer l'invention.

35

Dans une installation de laboratoire, on a comparé le fonctionnement

d'un catalyseur du commerce à base de cobalt-molybdène (14 % MoO_3 et 3 % CoO) sur alumine à celui d'un catalyseur à base de palladium préparé de la manière suivante :

- 5 On imprègne un support d'alumine de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique et de $0,6 \text{ cm}^3$ par gramme de volume poreux avec une solution de nitrate de palladium, de manière à obtenir sur le catalyseur fini 0,3 % en poids de palladium métal. Après imprégnation, le catalyseur est séché puis calciné à 450°C pendant deux heures
10 sous courant d'air. Avant utilisation, le catalyseur est réduit à 200°C par un courant d'hydrogène pendant deux heures.

Le gaz traité est un gaz naturel essentiellement constitué de méthane et renfermant $25 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ de tétrahydrothiophène (THT)
15 et 0,5 % en volume d'oxygène.

Dans un réacteur tubulaire en acier de 3 cm de diamètre intérieur, chauffé électriquement, on place 100 cm^3 de l'un des catalyseurs décrits précédemment. Au sommet du réacteur, on injecte 500 Nl/h
20 du gaz naturel et 15 Nl/h d'hydrogène sous une pression de 30 bars.

Le gaz sortant au bas du réacteur est détendu et analysé pour déterminer ses teneurs en THT, H_2S , SO_2 , soufre et oxygène.

25

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec les deux catalyseurs, pour différentes températures, après une période de mise en régime de 100 heures.

- 30 On constate que le catalyseur au palladium assure une transformation pratiquement complète du THT en hydrogène sulfuré dans l'intervalle de température de 300 à 400°C , plus particulièrement 350 à 400°C . Par contre, le catalyseur à base de cobalt-molybdène fournit à toute température un gaz contenant, en plus de traces d'hydrogène
35 sulfuré, du dioxyde de soufre et du soufre élémentaire. Ceci semble en relation avec le fait que le gaz sortant renferme toujours

de l'oxygène. De plus, à chaque augmentation de température, on constate une augmentation passagère de la teneur en dioxyde de soufre due probablement à l'oxydation des sulfures de cobalt et de molybdène présents sur le catalyseur.

5

	Catalyseur	T	THT	H ₂ S	SO ₂	S	O ₂
		°C	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	mg/Nm ³	ppm Vol.
10	Pd/Al ₂ O ₃	250	nd	4	9	1	200
		300	nd	9	1	0,1	15
		350	nd	9,65	nd	nd	nd
		400	nd	9,63	nd	nd	nd
15	CoMo/Al ₂ O ₃	250	15	1	4	0,8	4800
		300	5	3	6,5	1,5	4500
		350	nd	1	16,1	0,5	4100
		400	nd	2	13	1	1200

nd = non détecté.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour l'hydrodésulfuration de gaz naturel renfermant, à la fois, des composés organiques du soufre et de l'oxygène, caractérisé en ce que l'on fait passer un mélange dudit gaz naturel et d'un gaz renfermant de l'hydrogène sur un catalyseur de palladium, à une température de 300 à 450 °C.
5
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz naturel renferme au moins 2 mg/Nm³ de soufre sous forme de composés organiques du soufre et de 0,05 à 2 % en volume d'oxygène.
10
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le gaz naturel renferme de 2 à 20 mg/Nm³ de soufre sous forme de composés organiques du soufre.
15
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la température est de 345 à 400 °C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la quantité d'hydrogène est au moins égale à la quantité théoriquement nécessaire à la conversion des composés organiques du soufre en hydrogène sulfuré et à la conversion de l'oxygène en vapeur d'eau.
20
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la quantité d'hydrogène représente 2 à 6 % du volume de gaz naturel.
25
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le catalyseur renferme de 0,1 à 5 % en poids de palladium sur alumine ou silice.
30