(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 171 298**
A1

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **85400298.7**

(22) Date de dépôt: **19.02.85**

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 K 1/20**, C 10 J 3/57, C 01 B 3/56

(30) Priorité: **23.02.84 FR 8402769**

(43) Date de publication de la demande: **12.02.86 Bulletin 86/7**

(84) Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

(71) Demandeur: **UNION SIDERURGIQUE DU NORD ET DE L'EST DE LA FRANCE par abréviation "USINOR", Défense 9 4 Place de la Pyramide, F-92070 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur: **Cordier, Jean, La Roujeville., 48, rue Henri Barbusse, F-59880 Saint Saulve (FR)**
Inventeur: **Rist, André, La Feverie, F-91190 Gif-Sur-Yvette (FR)**

(74) Mandataire: **Bressand, Georges et al, c/o CABINET LAVOIX 2 Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(54) **Procédé de désulfuration d'un gaz combustible contenant du soufre.**

(57) L'invention est relative à un procédé de désulfuration poussée d'un gaz combustible contenant du soufre issu de la gazéification de combustibles sulfureux, caractérisé en ce qu'on le soumet à l'action de vapeurs de manganèse et/ou de zinc et/ou de leurs oxydes (sous forme d'aérosols) alors qu'il est à une température allant de 1600 à 350°C.

EP 0 171 298 A1

Procédé de désulfuration d'un gaz combustible contenant du soufre.-

La présente invention est relative à un procédé de désulfuration d'un gaz de synthèse combustible contenant du soufre, tel que notamment un gaz combustible obtenu par gazéification de charbons ou de résidus pétroliers.

L'invention vise en particulier un gaz combustible obtenu par gazéification de charbon sur un bain de métal ferreux maintenu à l'état liquide, le charbon étant injecté sous une forme pulvérisée dans le bain de métal par une lance d'injection, simultanément à de l'oxygène gazeux et de la vapeur.

Le gaz ainsi produit contient une teneur résiduelle en composés du soufre notamment sous forme de H_2S et COS qui est de l'ordre de 100 à 600 p. p. m. v. en H_2S + COS. On peut noter que par rapport à la teneur en soufre du gaz initialement produit, une première désulfuration importante par le fer a déjà eu lieu pour transformer les composés du soufre en sulfure de fer, mais cette désulfuration est insuffisante pour certaines utilisations du gaz.

La présente invention vise à résoudre ce problème de désulfuration poussée d'un gaz combustible issu de la gazéification de combustibles sulfureux.

Elle a ainsi pour objet un procédé de désulfuration d'un gaz combustible contenant du soufre issu de la gazéification de combustibles sulfureux, caractérisé en ce qu'on le soumet à l'action de vapeurs de manganèse et/ou de zinc et/ou de leurs oxydes sous forme d'aérosols alors qu'il est à une température allant de 1600° C à 350° C.

La désulfuration par la manganèse est réalisée de préférence par mise en contact du gaz combustible avec les vapeurs de Mn et/ou de ses oxydes sous forme d'aérosols alors qu'il est à une température allant de 1600° C à 600° C.

La désulfuration par le zinc est en outre réalisée de préférence par mise en contact du gaz combustible

avec des vapeurs de zinc et/ou de ses oxydes sous forme d'aérosols alors qu'il est à une température allant de 1000° C à 350° C.

Dans la gazéification sidérurgique, sur un bain de fonte pure (non alliée), la vaporisation du fer est rapide et la quantité de fer vaporisé, se condensant sous forme d'un aérosol de particules de fer métallique et d'oxydes de fer, est très importante. La surface spécifique considérable du fer et de l'oxyde de fer, provoque la désulfuration du gaz, à condition que celui-ci soit suffisamment réducteur (faible teneur en CO_2 et en H_2O). La réaction de désulfuration se produit à partir de 1100° C et peut se poursuivre jusqu'à 400° C environ dans la mesure où les installations de captation sont convenablement dessinées pour donner des temps de séjour au gaz suffisamment importants, en particulier dans la gamme de température de 600° à 800° C. Dans ces conditions, quelle que soit la teneur en soufre initiale du gaz (sous forme de H_2S principalement et de COS, S_2, etc...), la teneur en soufre du gaz refroidi en présence d'aérosols de fer et d'oxyde de fer, est réduite à des valeurs comprises entre 100 et 600 ppmv de soufre, sous forme de H_2S, de COS, etc... Le soufre est éliminé, par épuration et dépoussiérage poussé du gaz, sous forme de sulfures et d'oxysulfures de fer.

Cette désulfuration par le fer, inhérente au processus même de gazéification du charbon sur bain de fonte maintenu à une température supérieure à 1300° C, est cependant insuffisante pour certaines applications, compte tenu de la teneur résiduelle en soufre.

Selon l'invention, pour obtenir une désulfuration plus rapide et plus poussée, on introduit, dans le gaz produit par gazéification, des vapeurs de manganèse et/ou de zinc ou de leurs oxydes.

Le manganèse est très volatil. Ses vapeurs réagissent à haute température, immédiatement, avec les composés sulfureux contenus dans le gaz, si celui-ci est suffisamment réducteur (teneur en $CO_2 < 5$ %). A 1500° C, la

teneur en soufre des gaz est déjà réduite à 900 ppmv. Au cours du refroidissement du gaz, en présence de vapeurs (sous forme d'aérosols), de manganèse et d'oxydes de manganèse, la désulfuration se poursuit et, à 800° C il ne reste plus que 50 ppmv de soufre dans le gaz. Dans une installation convenablement dessinée (volume et temps de séjour suffisants), la réaction peut se poursuivre à des températures plus basses, étant donné la grande surface spécifique de l'aérosol produit.

Si la réaction peut se poursuivre jusque 600° C et même 400° C la teneur résiduelle en soufre est extrêmement faible : de l'ordre de quelques ppmv.

Le zinc est un désulfurant encore plus efficace que le manganèse à moins de 950° C. Il complète l'action des vapeurs de manganèse introduites dans le gaz. A partir de 850° C, le sulfure de zinc est plus stable que le sulfure de manganèse et les vapeurs de zinc, en aérosols fixent rapidement le soufre du gaz sous forme de sulfure et oxysulfures de zinc, de sorte qu'à 800° C, le gaz contient moins de 10 ppmv de soufre. A 600° C, la teneur résiduelle en soufre dans le gaz est inférieure à quelques ppmv.

Le soufre est éliminé du gaz, épuré et dépoussiéré, sous forme de fines poussières de sulfure et d'oxysulfures de zinc, de manganèse et de fer.

La Fig. 1 est un graphe illustrant l'action séparée des vapeurs de Fe, Mn et Zn sur la désulfuration d'un gaz issu de la gazéification sidérurgique de charbon dans lequel la teneur initiale en soufre est de 4000 ppmv et la teneur initiale en chacun des métaux (M) est de 0,5 à 1 g/N m^3.

Pour l'obtention d'une désulfuration moyenne (gaz industriel dont la teneur en soufre doit être abaissée en dessous de 1000 ppmv), on constate à l'examen du graphe de la Fig. 1, qu'une désulfuration par les vapeurs de fer est suffisante dans la mesure où une vaporisation appropriée de vapeurs de fer a lieu à partir du bain maintenu à une température allant de 1300° C à 1600° C.

Pour des combustibles et notamment des charbons à teneur en soufre normale, on peut opérer en maintenant le bain de fonte à des températures de préférence comprises entre 1450° C et 1550° C.

Pour des combustibles à très forte teneur en soufre, il est préférable que le bain de fonte soit maintenu à une température comprise entre 1500° C et 1550° C.

Cependant, pour obtenir une désulfuration poussée qui est le but visé par l'invention, selon un premier mode de réalisation, on ajoute du manganèse dans la zone de gazéification alors que le gaz est maintenu à une température allant de 1600° C à 600° C.

Le Mn peut être ajouté sous forme d'oxyde tel que, par exemple, un concentré ou un minerai de manganèse, directement mélangé au charbon pulvérisé injecté par la lance.

Le Mn peut également être ajouté au bain sous forme de ferro-manganèse ou de spiegel ou tout autre alliage contenant du Mn.

La teneur en Mn du bain est maintenue de préférence entre 0,5 et 1,5 % et par exemple à 0,8 % environ.

L'introduction de manganèse, pour assurer la désulfuration, est particulièrement recommandée dans le cas de la gazéification de combustibles à haute teneur en soufre, tels que charbons sulfureux, asphaltes, coke de pétrole. Celle-ci pourrait être gênée par une teneur excessive en soufre du bain de métal liquide. Il faut en effet, maintenir, si possible, la teneur en soufre du bain à moins de 2 % pour obtenir une gazéification complète et efficace du charbon injecté, sans excès de vapeur et d'oxygène afin d'obtenir un gaz de bonne qualité dont la teneur en CO_2 reste inférieure à 5 %.

C'est d'ailleurs dans ces conditions que l'on obtient aussi une désulfuration efficace avec l'aérosol de manganèse.

Comme expliqué plus haut, dans ces conditions d'injection, le manganèse introduit est rapidement vapo-

risé et assure une désulfuration du bain en même temps que du gaz (ce que ne peut assurer la seule désulfuration aux vapeurs de fer qui n'intervient qu'à plus basse température comme indiqué ci-dessus).

Selon un mode de réalisation complémentaire de l'invention, pour obtenir un gaz à très basse teneur en soufre (< 10 ppm), on complète l'action de désulfuration du manganèse par l'addition de vapeurs de Zn qui réagissent lorsque le gaz est à une température inférieure à 1000° C et allant jusqu'à 350° C.

Cette mise en contact du gaz avec les vapeurs de Zn peut être réalisée selon deux variantes.

Selon une première variante les vapeurs de Zn sont créées :

- soit en introduisant des déchets métalliques contenant du zinc dans le bain métallique.
  Ces déchets peuvent provenir de récupération de démolition d'automobiles par exemple (alliages Zn-Al-Mg et Zn-Cu à bas point de fusion, etc...).
- soit sous forme de poussières contenant du zinc, qui seront additionnées au charbon pulvérisé, typiquement concentrés d'oxydes de zinc, sous diverses formes.
  On peut utiliser avantageusement des poussières de fours électriques qui constituent des résidus industriels dont la teneur en zinc peut atteindre 18 à 25 %.

Le zinc, introduit dans une zone à haute température est entièrement volatilisé. Cependant, sa consommation n'est pas négligeable car elle intervient, comme expliqué plus haut, à une température inférieure à environ 950° C en concurrence avec l'aérosol de manganèse, alors que la teneur en soufre du gaz est encore de l'ordre de 20 à 40 ppmv de composés sulfurés.

Selon une seconde variante permettant de réduire la consommation de Zn, il est vaporisé dans une torche à plasma qui injecte la vapeur de Zn dans le gaz alors que celui-ci est à une température inférieure à 600° C, lorsque le manganèse a déjà réduit la teneur en soufre du gaz

à moins de 10 ppmv.

La Fig. 2 est un graphe illustrant l'action simultanée des vapeurs de Mn et Zn sur la désulfuration d'un gaz issu de la gazéification sidérurgique de charbon dans lequel la teneur initiale du soufre est de 4000 ppmv (COS + H_2S + ...), la teneur en Mn étant supérieure à 0,3 g/m^3 N et en particulier de 0,5 à 1 g/m^3 N, la teneur en Zn étant supérieure à 0,01 g/m^3 N, en particulier de 0,05 à 0,1 g/m^3 N.

Les produits de la désulfuration du gaz qui sont sous forme de fines poussières de sulfures et oxysulfures de Fe, Mn et Zn sont éliminés par une épuration poussée par filtre électrostatique après conditionnement du gaz.

REVENDICATIONS

1. Procédé de désulfuration poussée d'un gaz combustible contenant du soufre issu de la gazéification de combustible sulfureux sur un bain de fonte liquide, caractérisé en ce qu'on le soumet à l'action de vapeurs de manganèse et/ou de zinc et/ou de leurs oxydes (sous forme d'aérosols) alors qu'il est à une température allant de 1600° C à 350° C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet le gaz à l'action de vapeurs de manganèse et/ou de ses oxydes sous forme d'aérosols, alors qu'il est à une température de 1600° C à 600° C.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la désulfuration est complétée par mise en contact de ce gaz avec des vapeurs de zinc et/ou de ses oxydes sous forme d'aérosols alors qu'il est à une température allant de 1000° C à 350° C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz est un gaz issu de la gazéification de charbon et/ou de résidus pétroliers, sur un bain de fonte maintenu à une température de 1300° C à 1600° C, de préférence 1450 à 1550° C, selon la teneur en soufre du gaz.

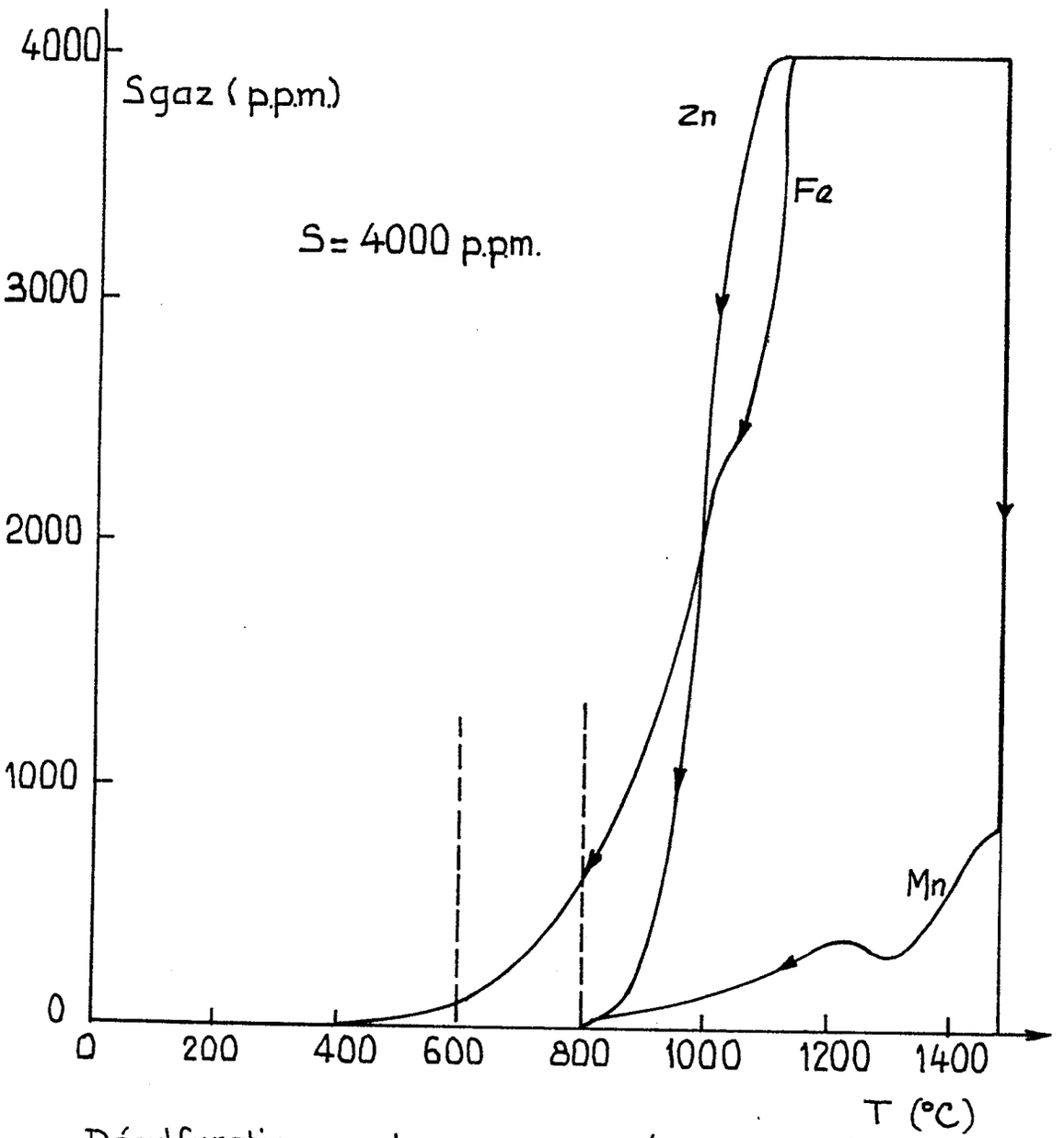
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le manganèse est ajouté au charbon à gazéifier sous forme de minerais fins de Mn.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le manganèse est ajouté sur le bain de fonte sous forme de ferro-manganèse ou d'alliage de Mn.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le zinc est ajouté au bain de fonte sous forme de déchets ou de résidus contenant du zinc, tels que des poussières de fours électriques ou de déchets d'alliages de Zn.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le zinc est mis au con-

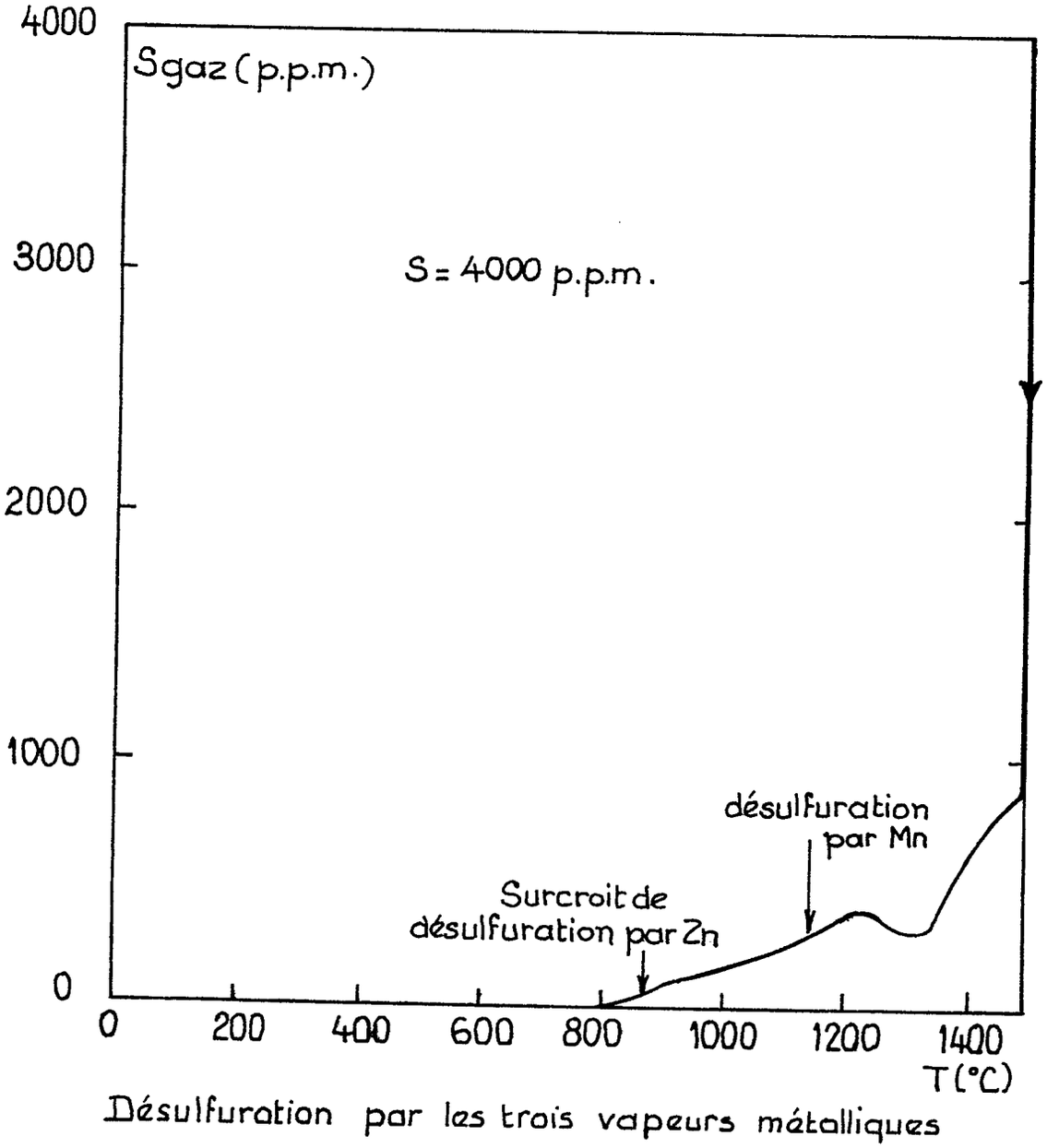
tact du gaz préalablement désulfuré par des vapeurs de fer et manganèse, en aval des points de mise en contact avec le fer et manganèse, sous forme de vapeurs de zinc produites par une torche à plasma, le gaz étant à une température inférieure à 600° C.



Désulfuration par les vapeurs métalliques séparées

FIG.1

0171298



Désulfuration par les trois vapeurs métalliques

FIG. 2

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0171298

Numéro de la demande

EP 85 40 0298

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	DE-A-2 620 454 (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AG) * Page 1, revendication 1 - page 3, revendication 6; page 6, alinéa 3 - page 7, ligne 7; page 11, alinéa 2 *	1	C 10 K 1/20 C 10 J 3/57 C 01 B 3/56
Y	DE-A-2 843 997 (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AG) * Page 1, revendication 1 - page 2, revendication 9; page 4, alinéa 4 - page 9, alinéa 1 *	1	
Y	US-A-3 983 218 (S.M. HEINS) * Colonne 2, ligne 54 - colonne 3, ligne 54 *	1	
A		2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Y	US-A-4 180 549 (R.G. OLSSON) * Colonne 1, ligne 48 - colonne 2, ligne 44 *	1	C 10 K C 10 J B 01 D C 01 B

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	01-11-1985	PYFFEROEN K.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

OEB Form 1503 03 82