



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 163401

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁸ C 01 B 17/04

(21) Patentsøknad nr.	840356	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	30.01.84	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	30.01.84	(85) Videreføringsdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	01.08.84
(71)(73) Søker/Patenthaver	SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION), Tour Aquitaine, F-92400 Courbevoie,FR.	(44) Utlegningsdag	12.02.90
		(72) Oppfinner	ROBERT VOIRIN, Orthez, FR.

(74) Fullmektig Oslo Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 31.01.83, FR, nr. 8301446.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **KATALYTISK FREMGANGSMÅTE VED
FREMSTILLING AV SVOVEL FRA EN
H₂S-HOLDIG GASS.**

(57) Sammendrag Katalytisk fremgangsmåte ved fremstilling av svovel fra en syregass inneholdende H₂S, hvori en del av H₂S katalytisk oksyderes under dannelse av et produkt som inneholder H₂S og SO₂ i et molarforhold på 2:1 og en gitt mengde svovel, hvilket produkt så kontaktes med en CLAUS-katalysator under dannelse av en ytterligere mengde svovel.

Den katalytiske oksydasjonen av H₂S utføres i nærvær av en oksydationskatalysator bestående av agglomerater omfattende et aktivt aluminiumoksyd termisk stabilisert med minst et oksyd fra gruppen SiO₂, ZrO₂, sjeldne jordmetalloksyder og jordalkalimetalloksyder som er forbundet med en eller flere forbindelser av metaller, såsom jern, som fremskynder oksydasjonen av H₂S.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 4399112, 4092404.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for katalytisk fremstilling av svovel fra en gass kalt "syregass" inneholdende H_2S , og spesielt fra en syregass inneholdende 25 volum% H_2S , hvilken fremgangsmåte omfatter de trekk som går frem av krav 1's ingress.

I kjente anlegg for fremstilling av svovel fra en gass inneholdende hydrogensulfid, også kalt "syregass", fikk denne gassen strømme inn i et termisk reaksjonstrinn hvori en tredjedel av hydrogensulfidet overførtes til SO i nærvær av oksygen eller luft ved en temperatur på minst lik $900^\circ C$. Den gassformige reaksjonsblanding fra det termiske reaksjonstrinn inneholder en bestemt mengde svovel samt H_2S og SO_2 i et H_2S/SO_2 molarforhold på 2:1. Denne gassblanding avkjøles indirekte ved gjenvinning av energien fra denne under dannelse av damp, og den avkjølte blanding får strømme til et kondensasjonstrinn hvori svovel i gassblandingen adskilles ved kondensasjon. For å forbedre svovelproduksjonen, som på dette trinn er meget ufullstendig, gjenoppvarmes gassblandingen som kommer fra kondensasjonstrinnet, og føres så til ett eller flere katalytiske overføringstrinn omfattende en egnet katalysator kalt CLAUS katalysator, hvor SO_2 reagerer med H_2S for å danne en ny mengde svovel. Restgassen som kommer ut fra det endelige katalytiske overføringstrinn får strømme til et forbrenningstrinn, hvorfra utslippene tømmes i atmosfæren.

Bruken av et termisk reaksjonstrinn for å oksydere den nødvendige mengde av H_2S til SO_2 er bare mulig for H_2S -konsentrasjoner i syregass høyere enn ca. 15 til 20 volum%. For verdier under denne grensen er det ikke mulig å opprettholde en tilstrekkelig flammetemperatur, dvs. i området på $900^\circ C$ eller mer, som gir en stabil forbrenning uten å nødvendiggjøre større modifikasjoner.

Videre fører denne høytemperatur-termiske reaksjonen til en overføring av en del av svovelet som dannes i COS og CS når syregassen inneholder CO_2 og/eller hydrokarboner. Dannelsen av disse organiske svovelforbindelser er bry-

163401

2

somme ettersom de bare vanskelig kan overføres i svovel i de katalytiske omdannelsestrinn, og dette bidrar følgelig til å redusere det totale svovelovertføringsutbyttet til et svovelanlegg.

5

For å overvinne disse ulemper som stammer fra bruken av et termisk reaksjonstrinn for fremstilling av utløp inneholdende H_2S og SO_2 i et H_2S/SO_2 forhold på 2/1, foreslår tysk patentansøking nr. 3.015.800 å erstatte det termiske reaksjonstrinnet i et svovelanlegg med et katalytisk oksydasjonstrinn som bruker en oksydationskatalysator basert på et vanadiumoksyd eller sulfid båret av en ikke-alkalisk porøs refraksjonsmatrise og opererer ved temperaturer under $454^{\circ}C$, idet disse temperaturer kontrolleres ved å resirkulere en del av de gassformige utløp fra det katalytiske reduksjonstrinn etter kjøling av utløpet og kondensasjonen av svovelet i dette.

10

15

I en slik fremgangsmåte bevirker nødvendigheten av å resirkulere en del av utløpet fra det katalytiske oksydasjonstrinn for kontroll av temperaturen i trinnet til en del teknologiske begrensninger, og fører spesielt til bruk av nye katalysatorer i oksydasjonstrinnet, hvilket er viktigere når H_2S -konsentrasjonen i syregassen er høy.

25

I fransk patentsøknad nr. 81.15900 beskrives en katalytisk prosess for fremstilling av svovel fra en gass inneholdende H_2S som ligner prosessen som er beskrevet i forannevnte tyske patentansøking, men som oksydationskatalysator brukes en metallforbindelse, spesielt en jernforbindelse i forbindelse med en porøs bærer omfattende en hovedandel av et oksyd valgt fra silisiumdioksyd, titanoksyd eller zirkonoksyd. Bruken av en slik oksydationskatalysator gjør det mulig å operere ved høye temperaturer som kan spesielt nå $700^{\circ}C$, og således forhindre resirkuleringsoperasjonen av en del av utløpet fra oksydasjonstrinnet etter kjøling derav, ment for å sikre temperaturkontrollen i oksydasjonstrinnet og således eliminere restriksjonene for slik resirkulering.

30

35

Denne fremgangsmåten har imidlertid den ulempe at oksyd-
sjonskatalysatoren ikke kan brukes ved temperaturer over
700°C, dvs. ved temperaturer som ville ligge nærmere tempera-
turene som velges for det termiske oksydasjonstrinn i de
5 kjente svovelanlegg, og følgelig ville føre til øket svovelut-
bytte i det katalytiske oksydasjonstrinn.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for
katalytisk fremstilling av svovel fra en gass inneholdende
10 H₂S av en lignende type som den som er beskrevet i foran-
nevnte franske patentsøknad, men hvori en spesiell oksyda-
sjonskatalysator brukes som har en øket bestandighet ved
høyere temperaturer og følgelig gjør det mulig å utføre det
katalytiske oksydasjonstrinn ved temperaturer som kan nå
15 opptil ca 1000°C, og dette fører til øket utbytte av svovel
dannet under dette oksydasjonstrinn. Fremgangsmåten ifølge
oppfinnelsen omfatter, for slik fremstilling av svovel, de
trekk som er angitt i krav 1's karakteriserende del.

20 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for fremstilling av
svovel fra en gass kjent som "syregass" inneholdende H₂S,
omfatter således at man kontakter syregassen ved høy tempera-
atur og i nærvær av en H₂S-oksydasjonskatalysator, med en
forut bestemt mengde av en gass inneholdende fritt oksygen
25 for å danne et gassformig produkt inneholdende H₂S og SO₂ i
et H₂S/SO₂ molforhold hovedsakelig lik 2:1, samt en bestemt
andel av svovel, også kontakter det gassformige produkt
etter avkjøling og eventuelt adskillelse av svovelet deri,
med en CLAUS katalysator for å danne en ytterligere mengde
30 svovel, hvor H₂S-oksydasjonskatalysatoren består av
agglomerater med et overflateområde på minst 5 m²/g
omfattende et aktivt aluminiumoksyd inneholdende som termisk
stabilisator fra 0,5 til 20 vekt% og fortrinnsvis 1 til 10
vekt% aluminiumoksyd, samt et oksyd valgt fra gruppen
35 silica, zirkoniumoksyd, oksyder av lantanidmetaller,
spesielt oksydene av lantan, neodmium, praseodymium og
thorium, og oksydene av jordalkalimetallene, spesielt
oksydene av barium, kalsium, strontium og magnesium, som er
forbundet med en eller flere forbindelser av metaller fra

163401

4

gruppen A bestående av Fe, Cu, Zn, Ag, Cd, Cr, Mo, W, Co, Ni og Bi og eventuelt en eller flere forbindelser av metaller valgt fra gruppen B bestående av Pd, Pt, Ir og Rh.

5 Agglomeratene omfattende aktivt aluminiumoksyd termisk stabilisert med minst et av de ovenfor definerte oksyder, som danner bæreren for oksydasjonskatalysatoren, har som forut angitt et overflateområde, bestemt ved BET metoden, på minst 5 m²/g. Spesielt er overflateområdet minst 40 m²/g og ligger
10 fortrinnsvis mellom 60 og 200 m²/g.

Metallforbindelsene som er forbundet med bæreren omfattende stabilisert aluminiumoksyd som forut beskrevet, er spesielt oksyder eller salter av mineral eller organiske syrer såsom
15 sulfater, nitrater, fosfater, acetater.

Den totale mengden av forbindelsen eller forbindelsene av metaller som er knyttet til bæreren, kan være uttrykt som
20 vekten av metallet fra 0,5 til 15 vekt% og fortrinnsvis fra 2 til 12 vekt% av den kalsinerte katalysator.

Når en eller flere forbindelser av metaller valgt fra gruppen A eller en eller flere forbindelser valgt fra gruppen B samtidig er forbundet med bæreren, er forholdet av samlet antall
25 atomer fra gruppe A metaller til samlet antall atomer fra gruppe B metaller mellom 20 og 1000 og fortrinnsvis mellom 50 og 400.

30 De best egnede oksydasjonskatalysatorer som gjør det mulig å arbeide ved temperaturer som kan nå 1000°C uten noen vesentlig reduksjon av sin aktivitet, består av agglomerater omfattende et aktivt aluminiumoksyd inneholdende som termisk stabilisator fra 0,5 til 20 vekt% og fortrinnsvis 1 til 10
35 vekt% aluminiumoksyd av minst ett oksyd valgt fra gruppen silica, zirkoniumoksyd, oksyder av lantanidmetallene, spesielt oksydene av lantan, neodmium, praseodymium og thorium, og oksydene av jordalkalimetallene, spesielt oksydene av barium, kalsium, strontium og magnesium, som er

forbundet med en jernforbindelse og spesielt jernsulfat, hvilke agglomerater har et overflateområde på minst 5 m²/g, spesielt minst 40 m²/g og fortrinnsvis fra 60 til 200 m²/g.

5 Agglomeratene omfattende aktivt aluminiumoksyd termisk stabilisert med minst ett av de foran nevnte oksyder er holdes ved å kalsinere ved temperaturer som kan gå opptil 1200°C, agglomerater av et aktivt aluminiumoksyd som forut er autoklavert, fortrinnsvis i nærvær av en mineral- eller 10 organisk syre og som inneholder i forhold til aluminiumoksydets vekt fra 0,5 til 7% og fortrinnsvis fra 1 til 10% av minst ett oksyd valgt fra gruppen silisiumdioksyd, zirkoniumoksyd, oksydene av lantanidemetaller, spesielt oksydene av lantan, neodymium, praseodumium og thorium, og oksydene 15 av jordalkalimetallene, spesielt oksydene av lantan, neodymium, praseodymium og thorium og oksydene av jordalkalimetallene, spesielt oksydene av barium, kalsium, strontium og magnesium, eller av en tilvarende mengde av et forstadium for dette oksyd, spesielt et nitrat eller klorid 20 for metalloksydene eller et alkylsilikat såsom etylsilikat for silisiumdioksyd.

25 Produktet som kalsineres kan fremstilles på forskjellige måter. Spesielt kan man bruke en av de følgende metoder:

- tilsette det stabiliserende oksyd eller oksyder eller et forstadium for disse ved å blande eller impregnere et aluminiumhydroksyd, så aktivere ved dehydratisering av oksydet som inneholder den stabiliserende forbindelse eller forbindelser, agglomerere det aktive hydroksyd og til slutt autoklavere de således erholdte agglomerater. 30

- innføre det stabiliserende oksyd eller oksyder eller et forstadium for disse i et pulver av et aktivert aluminiumoksyd fremstilt ved dehydratisering av aluminiumhydroksyd, så agglomerere pulveret inneholdende den stabiliserende forbindelse eller forbindelser, og til slutt autoklavere de således erholdte agglomerater. 35

163401

6

- impregnere agglomerater av et aktivt aluminiumoksydpulver ved hjelp av et forstadium eller forstadier for det stabiliserende oksyd eller oksyder, og så autoklavere de således erholdte impregnerte agglomerater.

5

- autoklavere agglomerater av aktivt aluminiumoksyd og om nødvendig reaktivere de autoklaverte agglomerater og så impregnere de således behandlede agglomerater med et forstadium eller forstadier for det stabiliserende oksyd eller oksyder,

10

- behandle agglomerater av aktivt aluminiumoksyd i et flytende medium inneholdende en mineral- eller organisk syre som kan oppløse en del av aluminiumoksydet fra agglomeratene, og et eller flere forstadier for de stabiliserende oksyder, hvilke forstadier har et anion som kan kombineres med aluminiumionene som går i løsning, og så autoklavere ved temperaturer mellom 80°C og 250°C de resulterende agglomerater fra denne behandling,

15

20

- utfelle en kohydrogel inneholdende aluminiumoksyd og et eller flere av de stabiliserende oksyder fra aluminiumsaltløsninger inneholdende et eller flere forstadier for disse oksyder, så aktive kohydrogelen i en strøm av varmegasser, og til slutt agglomerere de således dannede aktive kohydrogelpartikler.

25

30

Det aktive aluminiumoksyd som brukes sammen med de forutnevnte oksyder eller oksydforstadier til å danne produktet som skal kalsineres, kan fremstilles ved alle velkjente metoder og spesielt ved en rask dehydratisering av aluminiumhydroksyder såsom hydrargillitt, bayeritt, norsttranditt eller aluminiumoksyhydroksyder såsom boehmitt eller diaspor, hvilken dehydratisering fortrinnsvis utføres i en strøm av varme gasser.

35

Nærmere detaljer i forbindelse med fremstillingen av agglomeratene omfattende aktivt aluminiumoksyd termisk stabilisert med minst et av de forutnevnte stabiliserende oksyder

kan finnes i fransk patentansøkning nr. 80.27299 (publikasjonsnr. 2.496.631) og i US patent nr. 4.061.594.

5 Oksydasjonskatalysatoren kan fremstilles ved impregnering av agglomerater av termisk stabiliserte aktive aluminiumoksyder med en utvalgt metallforbindelse(er), så tørking av de impregnerte agglomerater og til slutt kalsinering av de tørkede agglomerater ved høy temperaturer, f.eks. mellom
10 300°C og 1000°C. Oksydasjonskatalysatoren kan også fremstilles ved forbindelse av utvalgte metallforbindelse(r) med agglomeratene av termisk stabilisert aktivt aluminiumoksyd under fremstillingen av disse agglomerater ifølge de ovenfor kort beskrevne metoder.

15 Syregassen, dvs. gassen inneholdende H_2S , som behandles for å danne svovel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan ha forskjellig opprinnelse. Spesielt kan en syregass være en naturgass eller også en gass som kommer fra forgasning av kull eller tungoljer. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvender spesielt behandling av syregasser inneholdende mindre enn 25% og spesielt fra 0,5 til 20volum% H_2S . Syregasser som inneholder mer H_2S kan også behandles ved denne fremgangsmåten, selv om i dette tilfellet brukes fortrinnsvis standardfremgangsmåten for svovelfremstilling
25 omfattende en termisk reaksjon. Syregassen kan altså inneholde uorganiske svovelforbindelser såsom merkaptaner, COS, CS_2 med en total konsentrasjon som kan foreligge i en mengde opptil 1 volum%.

30 Gassen inneholdende fritt oksygen brukt for oksydasjonen av H_2S i syregassen er i allminnelighet luft, selv om det er mulig å bruke rent oksygen, oksygenanrikt luft eller blandinger i forskjellige forhold av en inert gass forskjellig
35 fra nitrogen og oksygen. Syregassen og gassen inneholdende fritt oksygen kan separat bringes i kontakt med oksydasjonskatalysatoren.

163401

8

I den hensikt å oppnå et meget homogent gassformig reaksjonsmedium foretrekkes det imidlertid å forblende syregassen med gassen som inneholder fritt oksygen og få den således fremstilte blanding til å strømme i kontakt med oksydaskatalysatoren. Gassen som inneholder fritt oksygen brukes i en slik kontrollert mengde at det er en mengde oksygen tilsvarende den mengde som er nødvendig for delvis å oksygere H_2S til SO_2 , slik at det dannes en utløpsstrøm inneholdende H_2S og SO_2 i et H_2S/SO_2 molarforhold lik 2/1 samt en gitt mengde svovel og et praktisk talt negligerbart resterende oksygeninnhold.

Kontrollen av gassmengden som inneholder fritt oksygen oppnås på i og for seg kjent måte ved bestemmelse av verdien til H_2S/SO_2 molarforholdet eller oksygeninnholdet i oksydaskatalysatorstrømmen og variere strømmen av gassen som inneholder fritt oksygen som brukes for oksydasjonen avhengig av en kontrollverdi oppnådd fra sammenligning av resultatene av disse bestemmelser, slik at det molare forhold H_2S/SO_2 holdes på en verdi av 2/1 eller oksygeninnholdet under en fastsatt verdi.

Kontakttiden for den gassformige reaksjonsblanding med oksydaskatalysatoren kan være fra 0,5 til 10 sekunder idet disse verdier gjelder ved standard trykk og temperaturbetingelser.

Som ovenfor gitt oppnås den partielle oksydasjonen av H_2S i syregassen med oksygen i gassen inneholdende fritt oksygen ved høy temperatur, dvs. ifølge oppfinnelsen ved en temperatur mellom 200 og 1000°C og fortrinnsvis mellom 200 og 900°C. For å oppnå en passende oksydasjonstemperatur som ligger i dette området, forvarmes gassblandingen av syregassen og gassen inneholdende fritt oksygen eller hver av disse gasser når de separat bringes i kontakt med oksydaskatalysatoren, ved en temperatur mellom 180°C og 250°C og høyere i dette området når H_2S innholdet i syregassen er lav.

Utløpet av oksydasjonen av syregassen inneholder svoveldamp samt H_2S og SO_2 i et H_2S/SO_2 molarforhold på 2/1. Dette utløp avkjøles og det avkjølte produkt, eventuelt befridd for sitt svovelinhold, bringes i en kontakt med en CLAUS katalysator for å få H_2S og SO_2 reaksjon og for å danne en ytterligere mengde svovel.

Når H_2S innholder i oksydasjonsproduktet er lavere enn 2 volum%, oppnås kontakten av dette utløp med CLAUS katalysator ved en temperatur lavere enn bruddpunktet for svovelet i produktet, idet denne temperatur fortrinnsvis ligger mellom $80^{\circ}C$ og $160^{\circ}C$, og svovelet som dannes ved reaksjonen av H_2S og SO_2 avsettes på katalysatoren.

Periodisk regenereres den svovelbelastede CLAUS katalysator ved å spyle katalysatoren med en oksygenfri gass og ved en temperatur mellom 200 og $400^{\circ}C$. I en foretrukket utførelsesform av en slik anvendelse utføres denne CLAUS reaksjonen i en rekke katalytiske konvertere som arbeider på en slik måte at minst en av konverterene er i en regenerasjonsfase, mens de andre er i en CLAUS reaksjonsfase, og produktet fra oksydasjonssonen strømmer først til regenereringsfasens konvertere idet produktet virker som en regenereringsgass, og deretter etter kondensasjon av svovelet, i konverteren(e) til CLAUS reaksjonsfasen.

Når H_2S innholdet til oksydasjonsproduktet er likt med eller over 2 volum%, oppnås kontakten for dette produktet, eventuelt befridd for sitt svovelinhold, med CLAUS katalysatoren ved temperaturer høyere enn duggpunktet for svovelet i produktet, idet disse temperaturer i allminnelighet ligger mellom 200 og $450^{\circ}C$ i en enkel katalytisk konverter eller i flere slike konvertere montert i serier som tilfelle er i et standard svovelanlegg. Hvis det er nødvendig å perfeksjonere gjenvinningen av svovelet i form av H_2S og SO_2 i produktet, kan kontakten til produktet med CLAUS katalysatoren over duggpunktet for svovelet i produktet etterfølges av en kontakt ved en lavere temperatur enn duggpunktet for svovel som ovenfor angitt.

163401

10

CLAUS katalysatoren med hvilken oksydasjonsproduktet kontaktes i en eller flere katalytiske konvertere som ovenfor beskrevet, kan være hvilke som helst av de katalysatorer som normalt
5 brukes for å gi dannelselse av svovel ved omsetning H_2S og SO_2 . De mest egnede produkter er aluminiumoksyder, bauxitt, titan eller zirkonoksyder, silisiumoksyder, naturlige eller syntetiske zeolitter og blandinger av slike produkter.

10 Ifølge oppfinnelsen er det spesielt fordelaktig når oksydasjonsproduktet kontaktes med en desoksygeneringskatalysator, som beskrevet i fransk patentsøknad nr. 75.31769 (publikasjonsnr. 2.327.960), før kontakt med CLAUS katalysatoren. En slik desoksygeneringskatalysator kan gi CLAUS reaksjon
15 mellom H_2S og SO_2 for dannelselse av svovel og blant annet sikre den fullstendig fjerning av resterende oksygen som kan være tilstede i oksydasjonsproduktet.

20 Når CLAUS reaksjonen anvendes ved en temperatur under duggpunktet for svovel i oksydasjonsproduktet, foreligger desoksygeneringskatalysatoren i en desoksygeneringsreaktor plassert oppstrøms for seriene av katalytiske konvertere hvorav noen virker som regeneratorer og andre som CLAUS reaktorer.

25 Når CLAUS reaksjonen anvendes ved en temperatur høyere enn duggpunktet for svovelet i oksydasjonsproduktet, kan desoksygeneringskatalysatoren utgjøre bare et angrepssjikt eller hele den enkle katalytiske konverter, eller den
30 første konverter av flere konvertere montert i serie.

Som i et standard svovelanlegg forbrennes gassene som kommer ut fra kontakt av oksydasjonsproduktet med CLAUS katalysatoren termisk eller katalytisk for å overføre alle svovelforbindelser som fortsatt foreligger i små mengder i SO_2 , og avfallsgassene fra denne forbrenning tømmes i atmosfæren.
35

De følgende eksempler er gitt som ikke-begrensede illustrasjoner av oppfinnelsen.

Eksempel 1

Det arbeides i et pilot plant anlegg omfattende følgende elementer:

5

- en oksydasjonsreaktor med et fast sjikt inneholdende 600 kg av en oksydaskatalysator ifølge oppfinnelsen, idet reaktoren er utstyrt med et tilførselsrør for blandingen av syregass og luft og en evakueringspipe for oksydasjonsproduktet;

10

- en indirekte gass/gassvarmeveksler hvorav en av vekslingskretsene er montert i serier på tilførselsrøret for blandingen av syregass og luft og den andre vekslingskretsen er montert i serier med evakueringsrøret for oksydasjonsproduktet;

15

- en primær katalytisk konverter med et fast sjikt som inneholder 1200 kg CLAUS katalysator i form av ekstrudater med 3 mm diameter bestående av titandioksyd inneholdende 10 vekt% kalsiumsulfat hvor inngangen er forbundet med evakueringsrøret for oksydasjonsproduktet gjennom den riktige vekslingskrets av varmeveksleren;

20

- et katalytisk overføringsbatteri omfattende to sekundære katalytiske konvertere og en svovelkondensator avkjølt med damp hvori på den ene side hver av konverterene inneholder 1800 kg av en CLAUS katalysator bestående av et aktivert aluminiumoksyd i form av kuler med 4-6 mm diameter, og på den annen side er de sekundære konvertere og svovelkondensatorer slik plassert at utløpet til den primære konverter alternativt er forbundet med inngangen til de(n) andre sekundære konverter(e), idet sistnevnte er forbundet i serier gjennom svovelkondenseren; og

25

30

35

- en katalytisk forbrenner hvorav innløpet er forbundet med utløpet til det katalytiske overføringsbatteri og utløpet til stabelen åpen mot atmosfæren.

Som oksydaskatalysator ble det brukt en katalysator be-

163401

12

stående av kuler med 4 til 6 mm diameter av et aktivt aluminiumoksyd termisk stabilisert med 2 vekt% av en blanding lantanoksyd og neodymiumoksyd i et lantan til neodymiumatomforhold på 1:1 og med et overflateområde på $90 \text{ m}^2/\text{g}$, idet
5 aluminiumoksydet var impregnert med jernsulfat. Katalysatoren inneholdt 5 vekt% jern i forhold til den kalsinerte katalysators vekt.

10 Oksydasjonskatalysatoren ble fremstilt som følger:

Aktive aluminiumoksydkuler ble fremstilt ved å bruke en lignende metode som den som er beskrevet i eksempel 1 i fransk patentansøking nr. 80.27299. De således fremstilte aktive aluminiumskuler ble tørrimpregnert med en vandig løsning av lantanitrat og neodymiumnitrat i ekvimolare mengder, hvilken løsning
15 hadde en total nitratkonsentrasjon lik $0,12 \text{ mol}$ pr. liter og ble brukt i et forhold på 1 liter pr. kilo aluminiumskuler. Kulene impregnert med lantan og neodymiumnitrater ble så tørket ved ca. 110°C og deretter kalsinert ved 700°C i 1 time
20 og ga de termisk stabiliserte kuler. Disse kuler ble så impregnert med en vandig løsning av jernsulfat inneholdende 1 mol sulfat pr. liter, idet løsningen brukes i et forhold 1 liter pr. kg stabiliserte kuler. De stabiliserte kuler impregnert med jernsulfatet ble tørket ved 105°C og så kalsinert ved 450°C
25 og ga den ovenfor nevnte oksydasjonskatalysator inneholdende 5 vekt% jern.

Syregassen som skal behandles stammet fra forgasning av kull og hadde følgende volumetriske sammensetning:

30

- H_2S12%
- CO_281%
- H_2S 7%

35 Til denne syregassen, som kommer med en strømningshastighet på $1000 \text{ m}^3/\text{time}$, settes $285,6 \text{ m}^3/\text{time}$ luft, og den gassformige blanding som beholdtes ble forvarmet ved en temperatur på 200°C ved gjennomløp i varmeveksleren og deretter injisert i oksydasjonsreaktoren. Kontakttiden mellom gass-

formig blanding og oksydasjonskatalysator var 2 sekunder, (standard betingelser) og temperaturen i katalysatorsjiktet steg til 480°C.

- 5 Utløpet fra oksydasjonsreaktoren inneholdt H₂S og SO₂ i et H₂S, SO₂ molforhold lik 2:3, samt 10 v.p.m. fritt oksygen og en mengde svoveldamp tilsvarende en overføringsgrad av H₂S til svovel på 59%.
- 10 Dette produkt, hvis temperatur var 480°C, gikk inn i varmeveksleren, hvor en del av produktets energi ble brukt til å forvarme syregassen og luftblandingen, hvorved produktet ble avkjølt til 150°C. Det avkjølte produkt ble oppvarmet på nytt til 250°C og ble ført til CLAUS katalysekonverteren.
- 15 I den primære katalysekonverter var kontakttiden mellom katalysatoren og omfattende titandioksyd og avkjølt produkt lik ca. 3 sekunder og temperaturen i det katalytiske sjikt nådde 300°C.
- 20 Reaksjonsblandingen inneholdende H₂S, SO₂ og svoveldamp, som stammet fra den primære CLAUS konverter, fikk strømme gjennom den sekundære konverter i "regenererings"fasen til det katalytiske konversjonsbatteri for å gi spyling av katalysatoren belagt med svovel i denne konverter, idet spylingen
- 25 ble utført ved en temperatur på ca. 300°C med en gass/katalysator-kontaktetid på ca. 6 sekunder. Gassen belastet med svovel som stammet fra den sekundære konverter, ble regenerert og således ført gjennom svovelkondenseren avkjølt med damp hvori gassen avkjøles til en temperatur på ca. 150°C,
- 30 og ble befridd for svovel deri ved kondensasjon. Den resulterende avkjølte gass som inneholdt H₂S og SO₂ samt en meget liten mengde svoveldamp, fikk strømme inn i den sekundære katalytiske konverter i "CLAUS"reaksjonen "fasen" til det katalytiske konversjonsbatteri ved en temperatur på 150°C,
- 35 med en gass/katalysator-kontaktetid på ca. 6 sekunder for å danne svovel ved omsetning mellom H₂S og SO₂, idet svovelet avsettes på katalysatoren.

De resterende gasser som kommer ut fra den sekundære konverter

163401

14

i CLAUS reaksjonsfasen fikk, strømme til det katalytiske forbrenningstrinn og gassene fra denne forbrenning, som inneholdt en liten konsentrasjon av SO_2 som eneste svovelforbindelse, ble sluppet ut i atmosfæren.

5

Restgassene som unnslopp fra det katalytiske overføringsbatteri, inneholdt bare 1350 v.p.m. totalt svovel, nemlig H_2S , SO_2 , svoveldamp og/eller vesikulært svovel, som tilsvarer et totalt overføringsutbytte av H_2S i svovel på 98,9%.

10

Etter 800 timers drift under de ovenfor angitte operasjonsbetingelser inneholdt utløpsproduktet fra oksydasjonsreaktoren H_2S og SO_2 i et H_2S til SO_2 molarforhold på 1,98:1 og en mengde svoveldamp tilsvarende en overføringsgrad av H_2S til svovel

15

lik 56% idet totaloverføringsutbyttet av H_2S til svovel var 98,6%.

Eksempel 2

20

Det arbeides i et lignende anlegg som brukes i eksempel 1, hvori man behandler en syregass med følgende volumetriske sammensetning:

25

- H_2S	20 %
- CH_4	0,14 %
- CO	0,33 %
- H_2	0,19 %
- H_2O	7 %
- CO_2	72,34 %

30

En oksydationskatalysator ble brukt bestående av kuler med 4 til 5 mm diameter av et aktivt aluminiumoksyd termisk stabilisert med 3 vekt% bariumoksyd og med et overflateområdet på $85 \text{ m}^3/\text{g}$, hvilket aluminiumoksyd impregneres med en mengde jernsulfat tilsvarende 4,3 vekt% jern i forhold til vekten av den kalsinerte katalysator.

35

Oksydationskatalysatoren ble fremstilt ved å bruke en lignende fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1, men ved å erstatte

løsningen av lanthan og neodymiumnitrater med en vandig løsning av bariumnitrat med en bariumnitratkonsentrasjon på 0,196 mol pr. liter, og videre bruke 0,8 liter jernsulfatløsning pr. kilo stabiliserte kuler.

5

Til 1000 m³/time/syregass satte man 495 m³/luft og den resulterende blanding ble forvarmet til 200°C før den ble injisert i oksydasjonsreaktoren. De andre driftsbetingelser tilsvarer de som brukes i eksempel 1.

10

Produktet som kom ut fra oksydasjonsreaktoren inneholdt H₂S og SO₂ i et H₂S til SO₂ molarforhold på 2:1, samt 7 v.p.m. fritt oksygen og en mengde svoveldamp tilsvarende en overføringsgrad av H₂S til svovel lik 58%. Dette produkt hvis

15

temperatur var 800°C var fritt for CO₂ og hydrogen.

Videre inneholdt restgassene som kom ut fra det katalytiske overføringsbatteri bare 1000 v.p.m. totalt svovel, hvilket tilsvarer et totalt overføringsutbytte av H₂S til svovel

20

på 99,5%.

Etter 650 timers arbeide under de ovenfor beskrevne driftsbetingelser, inneholdt utløpet fra den katalytiske oksydasjonsreaktor H₂S og SO₂ i et H₂S til SO₂ molarforhold på 2,03 og en mengde svoveldamp tilsvarende en overføringsgrad av H₂S til svovel lik 54%, idet totaloverføringsutbyttet av H₂S til svovel var 99,1%.

25

Eksempel 3

30

I et anlegg lignende det som brukes i eksempel 1 ble en rekke forsøk utført hvori en syregass med følgende volumetriske sammensetning:

35

- H₂S.....18%
- CO₂.....75%
- H₂O.....7 %

163401

16

Oksydasjonskatalysatoren som ble brukt ved disse forsøk var forskjellige fra forsøk til forsøk og ble fremstilt som angitt i det følgende fra aktive aluminiumoksydkuler med 4 til 5 mm diameter fremstilt som beskrevet i eksempel 1 i fransk patent-
5 ansøking nr. 80.27299.

Forsøk I:

Aluminiumskulene ble impregnert med en alkoholisk løsning av
10 etylsilikat, deretter tørket og så kalsinert ved 500°C under en inert atmosfære. Etylsilikatløsningen ble brukt i en tilstrekkelig mengde til å gi 2,2 vekt% silisiumdioksyd i kulene etter kalsinering ved 500°C. De kalsinerte kuler
15 ble deretter impregnert med en vandig løsning av kobber og sølvnitrat slik at man etter tørking og kalsinering ved 800°C fikk en oksydasjonskatalysator inneholdende 2 vekt% SiO₂, 2 vekt% CuO og 3 vekt% Ag₂O. Overflateområdet til denne oksydasjonskatalysator var 137 m²/g.

20 Forsøk II:

Den aktive aluminiumoksydbærer i form av kuler ble impreg-
nert med en zirkonoksydchloridløsning slik at man etter tørking
og deretter kalsinering ved 800°C fikk et produkt inneholdende
25 4,2 vekt% ZrO₂. Det kalsinerte produkt ble så impregnert med kromsyre slik at man etter tørking og kalsinering ved 800°C fikk en oksydasjonskatalysator inneholdende 4 vekt% ZrO₂ og 5 vekt% Cr₂O₃. Overflateområdet til oksydasjonskatalysatoren var 99 m²/g.

30

Forsøk III:

Den aktive aluminiumoksydbærer i form av kuler ble impreg-
nert med en lantannitratløsning slik at man etter tørking og
35 kalsinering ved 700°C fikk et produkt inneholdende 2,2 vekt% La₂O₃. Det kalsinerte produkt ble så impregnert med metavolframsyre slik at man etter tørking og kalsinering ved 800°C fikk en oksydasjonskatalysator inneholdende 2 vekt% La₂O₃ og 7 vekt% WO₃. Overflateområdet til oksydasjonskatalysatoren

var 99 m²/g.

Forsøk IV:

- 5 Fremstillingen ble utført som beskrevet i forsøk III, men ved å erstatte metavolframsyre med koboltnitrat slik at man etter tørking og kalsinering ved 800°C fikk en oksydasjonskatalysator inneholdende 2 vekt% La₂O₃ og 6 vekt% CoO. Overflateområdet til oksydasjonskatalysatoren var 101 m²/g.

10

Forsøk V:

- 15 Fremstillingen ble utført som beskrevet i forsøk III, men ved å erstatte metavolframsyren med nikkelnitrat slik at man etter tørking og kalsinering fikk en oksydasjonskatalysator inneholdende 2 vekt% La₂O₃ og 8 vekt% NiO. Overflateområdet til oksydasjonskatalysatoren var 95 m²/g.

Forsøk VI:

20

Fremstillingen ble utført som beskrevet i forsøk III men ved å erstatte metavolframsyre med bismutnitratløsning inneholdende salpetersyre slik at man etter tørking og kalsinering ved 800°C fikk en oksydasjonskatalysator som inneholdt 2 vekt% La₂O₃ og 9 vekt% Bi₂O₃. Overflateområdet til oksydasjonskatalysatoren var 96 m²/g.

25

Forsøk VII:

- 30 Fremstillingen ble utført som beskrevet i forsøk III, men ved å erstatte metavolframsyren med kadmiumklorid slik at man etter tørking og kalsinering ved 800°C fikk en oksydasjonskatalysator inneholdende 2 vekt% La₂O₃ og 7 vekt% CdO. Overflateområdet til oksydasjonskatalysatoren var 103 m²/g.

35

For å utføre forsøkene I til VII ble 1000 m³/time/syregass tilsatt til 446 m³/time/luft og den resulterende blanding ble forvarmet ved 200°C før den ble injisert i oksydasjonsreaktoren, idet de andre driftsbetingelser tilsvarte dem som

163401

18

ble brukt i eksempel 1.

I den følgende tabell er det for forskjellige oksydasjons-
 5 katalysatorer som ble brukt i forsøkene angitt svovelutbytte
 (RS) i den katalytiske oksydasjonsreaktor og H₂S til SO₂ mol-
 forholdet, ved utløpet av reaktoren etter henholdsvis 10 timers
 og 100 timers drift

Prøve nr.	Driftsvarighet			
	10 timer.		100 timer	
	RS (%)	H ₂ S:SO ₂	RS (%)	H ₂ S:SO ₂
I	56	2:1	52	1,98:1
II	55	2:1	53	1,97:1
10 III	57	2:1	54	1,97:1
IV	56	2:1	53	1,96:1
V	56	2:1	52	1,97:1
VI	55	2:1	53	1,98:1
25 VII	55	2:1	52	1,97:1

30 Videre hadde produkter som kom ut fra oksydasjonsreaktoren
 i alle forsøkene I til VII en temperatur mellom 620°C og
 630°C, og fritt-oksygeninnholdet i produktet var ikke høyere
 enn 30 v.p.m. etter 100 timers drift. For alle forsøkene var
 35 totaloverføringsutbyttet av H₂S til svovel høyere enn 98,6 %
 på begynnelsen av driften og enda høyere enn 98,2% etter
 100 timers drift.

I eksemplene er strømningshastighetene til syregassen og luft
 i m³/time definert under standard trykk og temperaturbetingelser.

P a t e n t k r a v

- 5 1. Fremgangsmåte for katalytisk fremstilling av svovel fra
en gass, kjent som "syregass" inneholdende H_2S , hvori syre-
gassen ved en temperatur mellom $200^\circ C$ og $1000^\circ C$ og i nærvær
av en H_2S oksydasjonskatalysator settes i kontakt med en
kontrollert mengde av en gass inneholdende fritt oksygen
10 for å danne et gassformig produkt inneholdende H_2S og SO_2 i
et H_2S til SO_2 -molforhold hovedsakelig lik 2:1, samt en gitt
andel svovel, hvoretter produktet etter kjøling bringes i
kontakt med en CLAUS katalysator under dannelse av en
ytterligere mengde svovel, hvor H_2S oksydasjonskatalysatoren
15 omfatter agglomerater med et overflateområde på minst $5 m^2$
pr. g og består av en støtte inneholdende aluminiumoksyd til
hvilken det er assosiert én eller flere forbindelser av
metaller valgt fra gruppen A, omfattende Fe, Cu, Zn, Ag, Cd,
Cr, Mo, W, Co, Ni og Bi og eventuelt også én eller flere
20 forbindelser av metaller valgt fra gruppen B, bestående av
Ps, Pt, Ir og Rh,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en
støtte for oksydasjonskatalysatoren, bestående av aktivt
aluminiumoksyd inneholdende en termisk stabilisator fra 0,5
25 - 20 vekt% aluminium samt minst ett oksyd valgt fra gruppen
bestående av silica, zirkoniumoksyd, oksyder av lantanide-
metaller og oksyder av jordalkalimetaller.
- 30 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktive alu-
miniumoksyd er termisk stabilisert med en mengde av stabili-
serende oksyd eller oksyder som utgjør fra 1 til 10 vekt%
av aluminiumoksydet.
- 35 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes
agglomerater av termisk stabilisert aktivt aluminiumoksyd
som har en overflate på minst $40 m^2/g$, fortrinnsvis mellom
60 og $200 m^2/g$.

163401

20

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes
agglomerater av termisk stabilisert aktivt aluminiumoksyd
5 samtidig forbundet med en eller flere forbindelser av gruppe
A-metaller og med en eller flere forbindelser av gruppe B-
metaller, slik at forholdet av det totale antall atomer av
gruppe A-metaller til det totale antall atomer av gruppe B-
metaller er mellom 20 og 1000, fortrinnsvis mellom 50 og
10 400.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en total
mengde metallforbindelser i forbindelse med agglomeratene av
15 termisk stabilisert aktivt aluminiumoksyd fra 0,5 til 15
vekt% av den kalsinerte katalysator, fortrinnsvis 2 til 12
%.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at man som metallforbin-
delse forbundet med agglomeratene av termisk stabilisert
aktivt aluminiumoksyd anvender en jernforbindelse, for-
trinnsvis jernsulfat.
- 25 7. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender syregass
inneholdende mindre enn 25 volum% H₂S, fortrinnsvis fra 0,5
til 20 volum% H₂S, og opptil 1 volum% av en eller flere
svovelforbindelser, såsom merkaptaner, COS og CS₂.
- 30 8. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oksydasjonspro-
duktet får et H₂S-innhold under 2 volum%, og settes i
kontakt med CLAUS katalysatoren ved en temperatur under
35 duggpunktet for svovelet i produktet, hvilken temperatur
fortrinnsvis ligger mellom 80°C og 160°C, og CLAUS kataly-
satoren som er belastet med svovelet som er dannet perio-
disk, regenereres ved å spyle med en gass uten oksygen og
ved en temperatur mellom 200°C og 400°C.

163401

21

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at oksydasjonsproduktet
får et H₂S-innhold lik eller høyere enn 2 volum% og dette
5 kontaktes med CLAUS-katalysatoren ved en temperatur over
duggpunktet for svovelet i produktet, særlig ved en tempe-
ratur mellom 200°C og 450°C.