

Brevet N°

84006

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 12 mars 1982

Titre délivré : - 8 JUIL. 1982



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : W.R. GRACE & Co., 1114 Avenue of the Americas, NEW YORK, New York 10036 (Etats Unis d'Amérique) (1)
représentée par Monsieur Jacques de Muxser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce douze mars 1982 quatre vingt deux (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
" Composition catalytique, agent catalyseur d'oxydes de soufre, (4)
procédé pour contrôler les émissions de SO_x et procédé de
craquage de charges d'alimentation d'hydrocarbures." (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de New York le 5.10.1981
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. 1 planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 12 mars 1982 .

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
- Leo A. FREILICH, 1902 Erie Street, Hyattsville, Maryland 20783, Etats Unis d'Amérique (5)
- Ronald Eric RITTER, 3631 Grosvenor Drive, Ellicott City, Maryland 21043, Etats Unis d'Amérique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
brevet déposée(s) en (7) aux Etats Unis d'Amérique
le 13 mars 1981 sous le No. 243, 321 (8)

au nom de 5 inventeurs (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 1 mois. (11)

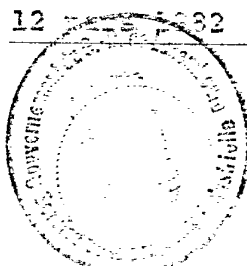
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

12 mars 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. A.

A 6097

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu représenté par un agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) Brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

D. 51.612

de la demande de brevet / ~~du 13 mars 1981~~

~~En~~ Aux ETATS UNIS D'AMERIQUE

Du 13 mars 1981

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : W.R. GRACE & CO .

pour : " Composition catalytique, agent getter d'oxydes de soufre, procédé pour contrôler les émissions de SO_x et procédé de craquage de charges d'alimentation d'hydrocarbures. "

La présente invention se rapporte à des catalyseurs qui sont utilisés pour le craquage catalytique d'hydrocarbures, ainsi qu'à des compositions d'agent getter /absorbant les oxydes de soufre, que l'on peut
 5 utiliser pour contrôler les émissions d'oxydes de soufre.

Plus particulièrement, la présente invention envisage la préparation et l'utilisation de catalyseurs de craquage catalytique capables de réduire la quantité d'oxydes de soufre (SO_x) émis vers l'atmosphère pendant
 10 la régénération du catalyseur, ainsi que d'agents très efficaces de contrôle de SO_x que l'on peut utiliser pour contrôler les émissions de SO_x d'une grande variété de processus.

Les catalyseurs de craquage qui sont utilisés
 15 pour craquer des charges d'alimentation d'hydrocarbures deviennent relativement inactifs du fait de dépôts de matières carbonacées sur le catalyseur. Ces dépôts carbonacés sont couramment appelés coke. Quand la charge d'alimentation contient des composés organiques de soufre,
 20 le coke sur le catalyseur contient du soufre. Après l'étape de craquage, le catalyseur passe vers une zone d'extraction où de la vapeur est utilisée pour retirer, du catalyseur, les hydrocarbures pouvant être extraits. Le catalyseur passe alors au régénérateur où il est
 25 régénéré en brûlant le coke dans un gaz contenant de l'oxygène. Cela convertit le carbone et l'hydrogène dans le coke en oxyde de carbone, gaz carbonique et eau. Le soufre dans le coke est converti en oxydes de soufre, SO_2 et SO_3 , c'est-à-dire SO_x .

30 En général, plus la quantité de soufre dans la charge d'alimentation est importante, plus la quantité de soufre dans le coke est importante. De même, plus la quantité de soufre dans le coke est importante, plus la quantité d'oxydes de soufre dans le gaz de carneau sortant
 35 du régénérateur est importante. En général, la quantité de SO_2 et SO_3 , c'est-à-dire SO_x , dans le gaz de carneau atteint environ 250 à 2.500 parties par million en volume.

L'art antérieur a suggéré divers procédés pour retirer ou empêcher la libération de SO_x vers l'atmosphère pendant une combustion par oxydation, de combustibles/résidus contenant du soufre. Typiquement, les unités de craquage catalytique fluide/combustion étaient équipées d'épurateurs conventionnels où les composants de SO_x étaient retirés des gaz de carneau par absorption/réaction avec des agents getter (quelquefois appelés "accepteurs de SO_x ") comme l'oxyde de calcium. Dans certains cas, des charges d'alimentation d'hydrocarbure sont prétraitées (hydro-traitées) pour retirer le soufre. Il a été dit que les émissions d'oxydes de soufre d'unités de craquage catalytique fluide pouvaient être contrôlées en utilisant un catalyseur de craquage en combinaison avec un agent absorbant le soufre ou agent getter. Il a également été dit que ces agents getter du soufre étaient plus efficaces en les utilisant en présence de catalyseurs d'oxydation.

Les catalyseurs d'oxydation sont couramment utilisés dans des unités de craquage catalytique fluide pour oxyder CO en CO_2 dans le lit du catalyseur pendant l'étape de combustion du coke dans le régénérateur. L'oxydation de CO en CO_2 dans le lit du catalyseur amène de nombreux bénéfices. L'un d'entre eux est la réduction des émissions de CO. Un autre permet d'éviter la "post-combustion", c'est-à-dire l'oxydation de CO en CO_2 en dehors du lit du catalyseur, qui a pour résultat une perte d'énergie thermique et qui endommage les cyclones et lignes de sortie des gaz de carneau. Le bénéfice majeur de l'utilisation des catalyseurs d'oxydation pour oxyder CO en CO_2 dans le lit du régénérateur du catalyseur dérive de la chaleur libérée quand CO est oxydé en CO_2 . Cette chaleur élève la température du lit du catalyseur et augmente ainsi l'allure de combustion du coke. Cela donne un niveau plus faible de carbone résiduel sur le catalyseur régénéré (CRC). Cela, à son tour, rend le catalyseur régénéré plus actif pour l'étape de craquage. Cela augmente la quantité de produits utiles obtenus dans l'unité de craquage

catalytique fluide.

Etant donné le fait que les catalyseurs d'oxydation de CO sont couramment utilisés dans de nombreuses unités de craquage catalytique fluide pour des raisons économiques, les agents getter de SO_x pour une utilisation dans des unités de craquage catalytique fluide doivent être compatibles et efficaces en présence des catalyseurs d'oxydation. Par ailleurs, les agents getter de SO_x à utiliser dans des unités de craquage catalytique fluide doivent être efficaces dans les conditions réelles que l'on voit dans ces unités, comme des températures de 427-538°C et des temps de résidence du catalyseur de 3 à 15 secondes dans l'atmosphère réductrice du réacteur, des températures de 427-538°C dans l'atmosphère de vapeur du rectificateur, des températures de 593-760°C et des durées de résidence du catalyseur de 5 à 15 minutes dans l'atmosphère oxydante du régénérateur. De plus, les agents getter de SO_x à utiliser dans des unités de craquage catalytique fluide doivent être efficaces en présence des matériaux présents dans ces unités, comme les catalyseurs de craquage de diverses compositions, les charges d'alimentation d'huile de diverses compositions et leurs produits craqués et comme on l'a indiqué précédemment, les catalyseurs d'oxydation pour oxyder CO en CO_2 .

Dans les brevets U.S. qui suivent est révélée l'utilisation de catalyseurs de craquage contenant divers agents contrôlant les émissions d'oxyde de carbone et de soufre.

	3 542 670
30	3 699 037
	3 835 031
	4 071 436
	4 115 249
	4 115 250
35	4 115 251
	4 137 151
	4 151 119

	4 152 298
	4 153 534
	4 153 535
	4 166 787
5	4 182 693
	4 187 199
	4 200 520
	4 206 039
	4 206 085
10	4 221 677
	4 238 317

Comme on peut le voir dans les références ci-dessus notées, le soufre organique présent pendant la régénération du catalyseur de craquage est finalement oxydé en trioxyde de soufre (SO_3) qui réagit avec un agent getter pour former un sulfate stable qui est retenu dans l'inventaire catalytique de l'unité de craquage catalytique fluide. Le catalyseur régénéré contenant le composé de sulfate est recyclé vers la zone de craquage où le catalyseur est mélangé à un agent dispersant d'huile et de vapeur pour effectuer la réaction de craquage et la conversion de l'huile en produits utiles (essence, oléfines légères, et autres).

Quand le catalyseur contenant du sulfate est exposé aux conditions réductrices et d'hydrolyse présentes pendant l'étape de craquage et aux conditions subséquentes d'hydrolyse présentes dans le rectificateur à la vapeur, le sulfate est réduit et est hydrolysé pour former du sulfure d'hydrogène (H_2S) et restaurer ou régénérer l'agent getter. Le sulfure d'hydrogène est récupéré en tant que composant du courant du produit craqué. L'agent getter est recyclé vers le régénérateur pour répéter le processus. Par l'utilisation de catalyseurs contenant des agents getter appropriés, il est révélé que la quantité d'oxydes de soufre émis par le régénérateur peut être considérablement réduite.

Cependant, on a trouvé que des tentatives pour produire des catalyseurs de craquage de contrôle de SO_x permettant d'obtenir une réduction importante des émissions d'oxydes de soufre sur de longues périodes de temps, restaient généralement sans succès.

En conséquence, la présente invention a pour objet une composition catalytique de craquage permettant de réduire efficacement et économiquement l'émission d'oxydes de soufre d'unités de craquage catalytique fluide.

La présente invention a pour autre objet un agent getter d'oxydes de soufre capable de retirer les oxydes de soufre sur une longue période de temps lors de cycles multiples getter /régénération.

La présente invention a pour autre objet un additif de contrôle de SO_x qui peut être ajouté à l'inventaire catalytique d'une unité de craquage catalytique fluide en quantités nécessaires pour réduire les émissions de gaz de fumées du régénérateur d'oxydes de soufre à un niveau acceptable.

La présente invention a encore pour objet des agents getter d'oxydes de soufre très efficaces pouvant avantageusement être combinés à des compositions conventionnelles de catalyseur de craquage ou utilisés pour contrôler les émissions de SO_x d'une grande variété de processus.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence au dessin schématique annexé donné uniquement à titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lequel :

- la figure unique est une représentation graphique de données illustrant l'indice de SO_x sur l'axe des ordonnées en fonction de la teneur en La_2O_3 sur l'axe des abscisses, d'agents getteurs de SO_x selon l'invention.

En général, la présente invention envisage des

compositions catalytiques de craquage catalytique qui contiennent un agent getter de SO_x à l'oxyde de lanthanum-alumine. Par ailleurs, la présente invention envisage un agent getter de SO_x perfectionné, qui

5 contient un substrat d'alumine (Al_2O_3) enduit d'un oxyde de lanthanum (La_2O_3) en quantités produisant à peu près une monocouche théorique de molécules de La_2O_3 sur la surface du substrat d'alumine. Ces agents getter peuvent être efficacement combinés ou inclus dans des compositions

10 catalytiques particulières utilisées pour le craquage catalytique des hydrocarbures, ou bien les agents getter peuvent être utilisés dans tout processus de combustion qui produit des composants de SO_x qui doivent être sélecti-

vement retirés des produits de combustion.

15 Plus particulièrement, on a trouvé qu'un agent particulièrement efficace absorbant/ getter de SO_x approprié à une utilisation avec un catalyseur de craquage catalytique pouvait être obtenu en combinant la solution du sel soluble de lanthanum avec un substrat poreux en

20 alumine en quantités distribuant sur la surface du substrat en alumine, une couche d'oxyde de lanthanum ayant environ une molécule d'épaisseur.

Dans la pratique, on a trouvé que le résultat souhaité était obtenu avec environ 5 à 50% en poids de

25 La_2O_3 combiné à un substrat d'alumine ayant une aire superficielle de l'ordre de 45 à 450 m^2/g ; de préférence, il y a environ 12 à 30% en poids de La_2O_3 en combinaison avec un substrat d'alumine ayant une aire superficielle de l'ordre de 110 à 270 m^2/g ; et mieux encore il y a environ

30 20% en poids de La_2O_3 en combinaison avec un substrat d'alumine ayant une aire superficielle de l'ordre de 180 m^2/g .

Des substrats appropriés en alumine sont disponibles de nombreuses sources commerciales, et ils comprennent

35 les hydrates d'alumine, comme le monohydrate d'alpha-alumine, le trihydrate d'alpha-alumine, le monohydrate de bête-alumine et le trihydrate de bête-alumine. Sont

également considérés comme étant très adaptées les versions calcinées des hydrates ci-dessus d'alumine. Ce sont la gamma-alumine, la chi-alumine, l'éta-alumine, la kappa-alumine, la delta-alumine, la théta-alumine, l'alpha-alumine et leurs mélanges.

Le composant d'oxyde de lanthanum qui est étendu sur la surface de l'alumine peut être obtenu sous forme d'un sel commercialisé de lanthanum tel que le nitrate ou le chlorure ou le sulfate de lanthanum ou bien alternativement, un sel mélangé de terres rares qui contient d'autres éléments des terres rares comme Nd, Ce, Pr et Sm peut être utilisé. Le composant des terres rares d'une solution typique et commercialisée de sel de terres rares mélangé qui contient du lanthanum a la composition approximative qui suit, exprimée en oxydes : 60% de La_2O_3 , 20% de Nd_2O_3 , 14% de CeO_2 , 5% de Pr_6O_{11} et 1% de Sm_2O_3 . On comprendra que dans le cas où l'on utilise une source de sels de terres rares mélangés, la quantité des sels utilisés doit être suffisante pour obtenir le niveau souhaité de La_2O_3 sur le substrat d'alumine.

La quantité d'oxyde de lanthanum que l'on utilise dans la préparation de l'agent getter de SO_x selon l'invention est de préférence la quantité qui formera une monocouche de molécules d'oxyde de lanthanum sur la surface du substrat d'alumine. Dans le cas où la quantité d'oxyde de lanthanum, comme on l'a spécifié ci-dessus, est sensiblement dépassée, c'est-à-dire qu'il se forme de l'oxyde de lanthanum en plusieurs couches ou en vrac, cela affecte de façon néfaste l'efficacité de l'agent getter de SO_x . Par ailleurs, si l'on utilise de l'oxyde de lanthanum en quantité insuffisante, l'efficacité de l'agent getter est moindre que celle qu'elle devrait être.

Tandis que le mécanisme précis n'est pas totalement compris, on pense que l'espèce active est une molécule de La_2O_3 fixée sur la surface d'alumine en une certaine sorte d'un complexe de surface de La_2O_3 et Al_2O_3 . Ce complexe de surface La_2O_3 sur Al_2O_3 est très réactif en se combinant

avec les oxydes de soufre pour former un sulfate solide thermiquement stable ou composé du type sulfate. Par ailleurs, ce sulfate solide thermiquement stable ou composé du type sulfate peut facilement être réduit-hydrolysé pour
 5 produire du sulfure d'hydrogène volatil et restaurer ou régénérer le complexe de surface d'origine La_2O_3 sur Al_2O_3 . Le sulfure d'hydrogène peut être récupéré en tant que composant du courant du produit. L'agent getter restauré ou régénéré peut être recyclé pour répéter les étapes
 10 d'absorption et de régénération.

Pour préparer le nouvel agent getter de SO_x , le substrat d'alumine est uniformément et totalement mélangé à une certaine quantité d'une solution d'un sel de lanthanum qui donnera la dispersion uniforme souhaitée de
 15 l'oxyde de lanthanum à la surface. Typiquement, le sel soluble de lanthanum, de préférence du nitrate de lanthanum, est dissous dans l'eau pour obtenir un volume souhaité de solution qui a la concentration souhaitée du sel de lanthanum. Le substrat d'alumine est alors
 20 imprégné, aussi uniformément que possible, de la solution du sel de lanthanum, pour donner la quantité souhaitée de lanthanum sur l'alumine. L'alumine imprégnée est alors calcinée à une température suffisante pour décomposer le sel de lanthanum et fixer l'oxyde de lanthanum résultant
 25 uniformément sur la surface d'alumine. Tandis qu'il est envisagé que des températures de calcination atteignant 816°C puissent être utilisées, des températures de calcination de l'ordre de 518°C se sont révélées satisfaisantes.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le substrat d'alumine à imprégner a la forme de
 30 particules microsphéroïdales, avec environ 90% des particules ayant des diamètres dans la gamme des dimensions pouvant être fluidifiées de 20 à $149\ \mu$. L'agent getter préparé en utilisant ces particules microsphéroïdales peut
 35 avantageusement être physiquement mélangé au catalyseur de craquage catalytique fluide en quantités comprises entre environ 0,5 et 60% en poids de la composition totale.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le substrat d'alumine à imprégner a la forme de particules qui ont une dimension moyenne de moins de $20\text{ }\mu$ de diamètre, et de préférence de moins de $10\text{ }\mu$ de diamètre. L'agent
 5 getter fini préparé en utilisant ces particules fines peut être incorporé dans une composition d'un catalyseur de craquage pendant la formation des particules du catalyseur.

Typiquement, l'alumine imprégnée de lanthanum est
 10 ajoutée à une bouillie aqueuse des composants du catalyseur avant mise en forme, c'est-à-dire séchage par pulvérisation, dans le cas des catalyseurs de craquage catalytique fluide.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le substrat d'alumine à imprégner a la forme de particules
 15 de 1 millimètre de diamètre ou plus. L'agent getter fini préparé en utilisant ces particules peut être utilisé soit en lit fixe ou en lit mobile, pour réduire les émissions de SO_x d'une grande variété de processus.

Par conséquent, on peut voir que le présent agent
 20 getter peut être utilisé comme additif séparé qui est ajouté au catalyseur sous forme d'un composant particulaire séparé, ou bien l'agent getter peut être combiné au catalyseur pendant sa préparation afin d'obtenir des particules de catalyseur qui contiennent l'agent getter
 25 en tant que composant intégral. De plus, l'agent getter peut être utilisé en lui-même pour réduire les émissions de SO_x d'une grande variété de procédés.

Des catalyseurs de craquage qui peuvent avantageusement être combinés avec l'agent getter de SO_x selon
 30 l'invention sont des compositions commercialisées, et comprennent typiquement des zéolites cristallines en mélange avec des oxydes inorganiques comme liants et de l'argile. Typiquement, ces catalyseurs contiennent de l'ordre de 5 à 50% en poids de zéolite d'aluminosilicate cristallin en
 35 combinaison avec un liant en hydrogel ou en sol de silice, de silice-alumine ou d'alumine, et éventuellement de l'ordre de 10 à 80% en poids d'argile. Les zéolites typiquement

utilisées dans la préparation des catalyseurs de craquage sont des zéolites du type Y stabilisées, dont la préparation est révélée dans les brevets U.S. N°s 3 293 192, 3 375 065, 3 402 996, 3 449 070 et 3 595 611. La préparation des compositions catalytiques que l'on peut utiliser dans la mise en pratique de l'invention est typiquement révélée dans les brevets U.S. N°s 3 957 689, 3 867 308, 3 912 611 et dans le brevet canadien N° 967 136.

Dans la mise en pratique préférée de l'invention, la composition de getter du catalyseur de craquage sera utilisée en combinaison avec un catalyseur d'oxydation d'un métal noble tel que du platine et/ou du palladium.

Dans une autre pratique préférée de l'invention, l'agent getter de SO_x est combiné à un catalyseur de craquage qui comprend un sol d'aluminium, comme une solution d'un chlorhydroxyde d'aluminium, une composition d'argile/zéolite liée comme cela est révélé dans le brevet canadien N° 967 136 en mélange avec un catalyseur d'oxydation contenant du platine particulaire pour obtenir une composition qui contient 0,5 à 60% en poids de l'agent getter, 40 à 99% en poids du catalyseur de craquage et 1 à 5 parties par million de platine.

Dans une autre pratique préférée de l'invention, l'agent getter de SO_x est combiné à un catalyseur de craquage de zéolite qui possède une matrice essentiellement exempte de silice. Ces catalyseurs sont obtenus en utilisant le processus indiqué dans le brevet canadien N° 967 136 en mélangeant ensemble les matériaux qui suivent : 5 à 50% en poids de zéolite, 10 à 80% en poids d'hydrate d'alumine (base sèche) et 5 à 40% en poids d'un sol de chlorhydroxyde d'aluminium (Al_2O_3), et de l'eau. Le mélange a été séché par pulvérisation pour obtenir un catalyseur composite finement subdivisé puis a été calciné à une température de l'ordre de 538°C. L'agent getter de SO_x peut être incorporé en tant que composant de la bouillie séchée par pulvérisation à la place d'une partie de l'hydrate d'alumine ou l'agent getter de SO_x peut être physiquement mélangé

au catalyseur à une quantité de l'ordre de 0,5 à 60% en poids.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, l'agent getter peut être utilisé sous la forme d'un additif particulaire
 5 séparé qui est physiquement mélangé à un catalyseur particulaire ou bien l'agent getter peut être incorporé dans la particule du catalyseur en mélangeant l'additif aux composants du catalyseur avant mise en forme du catalyseur. De plus, il est envisagé que l'agent getter puisse être
 10 utilisé dans tout processus de combustion/réaction où il est souhaitable de recueillir ou retirer les oxydes de soufre d'un courant de gaz produit. Typiquement, l'agent getter de SO_x peut être utilisé dans un processus de combustion du charbon fluidisé pour retirer SO_x formé
 15 pendant la combustion du charbon. L'agent getter de SO_x peut alors être retiré de la zone de combustion/réaction, périodiquement ou continuellement, pour restaurer ou régénérer l'agent getter en le soumettant à une réduction-hydrolyse en présence d'hydrogène ou de mélanges de gaz
 20 réducteurs d'oxyde de carbone-hydrogène (comme du gaz synthétique) et de H_2O . En utilisant cette technique, le composant de SO_x dans les produits de combustion est sélectivement retiré sous forme d'un sulfate stable, et le sulfate est subséquemment réduit-hydrolysé pour libérer
 25 H_2S et restaurer ou régénérer l'agent getter. Le H_2S peut être récupéré en utilisant des techniques conventionnelles d'adsorption.

Ayant décrit les aspects de base de la présente invention, les exemples qui suivent sont donnés pour en
 30 illustrer des modes de réalisation spécifiques.

EXEMPLE 1

On a préparé une solution de nitrate de lanthanum en dissolvant 79,7 g de nitrate de lanthanum, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans une quantité suffisante d'eau pour donner 100 ml de
 35 solution. 10 ml de cette solution contiennent 3,0 g de lanthanum en exprimant sous forme d'oxyde de lanthanum, La_2O_3 .

EXEMPLE 2

On a imprégné 36,8 g (27 g sur une base sèche) d'un monohydrate d'alpha-alumine commercialisé ayant une dimension moyenne des particules (APS) de 67μ , avec 96% des particules dans la gamme de dimensions de 20 à 149 microns, de 10 ml de la solution décrite à l'exemple 1. L'alumine imprégnée a été chauffée à 538°C et maintenue à 538°C pendant 30 minutes. L'échantillon résultant de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenait 10% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 3

On a calciné du monohydrate d'alpha-alumine du type décrit à l'exemple 2, à l'air, pendant 1 heure à 482°C. 27 g de cette alumine calcinée ont été imprégnés de 10 ml de la solution décrite à l'exemple 1. L'échantillon imprégné a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. L'échantillon résultant de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenait 10% en poids d'oxyde de lanthanum La_2O_3 .

EXEMPLE 4

On a répété le processus de l'exemple 3 mais en calcinant l'hydrate d'alumine pendant 1 heure à 677°C avant imprégnation au moyen de la solution de nitrate de lanthanum.

EXEMPLE 5

On a répété le processus de l'exemple 3 mais en calcinant l'hydrate d'alumine pendant 1 heure à 899°C avant imprégnation avec la solution du nitrate de lanthanum.

EXEMPLE 6

On a répété le processus de l'exemple 3 mais en calcinant l'hydrate d'alumine pendant 1 heure à 1010°C avant imprégnation avec la solution de nitrate de lanthanum.

EXEMPLE 7

On a répété le processus de l'exemple 3 mais en calcinant l'hydrate d'alumine à 1066°C avant imprégnation avec la solution de nitrate de lanthanum.

EXEMPLE 8

On a calciné de l'hydrate d'alumine du type décrit à l'exemple 2, à l'air, pendant 1 heure à 677°C. On a mélangé 5 ml de la solution décrite à l'exemple 1 à 5 ml d'eau pour donner 10 ml d'une solution ayant une concentration en lanthanum de 1,50 g de lanthanum en exprimant sous forme de La_2O_3 . On a imprégné 28,5 g de l'alumine calcinée avec les 10 ml de la solution. L'échantillon imprégné a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. L'échantillon résultant de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenait 5% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 9

On a calciné de l'hydrate d'alumine du type décrit à l'exemple 2, à l'air pendant 1 heure à 677°C. On a imprégné 24 g de cette alumine calcinée avec 10 ml de la solution décrite à l'exemple 1. L'échantillon imprégné a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. Après avoir laissé refroidir à la température ambiante, l'échantillon imprégné et calciné a reçu une seconde imprégnation de 10 ml de la solution décrite à l'exemple 1. Après cette seconde imprégnation, l'échantillon a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. L'échantillon résultant de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenait 20% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 10

On a préparé une solution de nitrate de lanthanum en dissolvant 99,8 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau pour donner 100 ml de solution. 8 ml de solution contiennent 3,0 g de lanthanum exprimé par La_2O_3 .

EXEMPLE 11

De l'hydrate d'alumine a été calciné à l'air pendant 1 heure à 677°C comme à l'exemple 9. On a imprégné 21 g de cette alumine calcinée avec 8 ml de la solution décrite à l'exemple 10. L'échantillon imprégné a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. Après l'avoir laissé refroidir à la température ambiante, l'échantillon imprégné et calciné a reçu une seconde

imprégnation avec 8 ml de la solution décrite à l'exemple 10. Après cette seconde imprégnation, l'échantillon a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. Après l'avoir laissé refroidir à la température ambiante, cet échantillon doublement imprégné et calciné a reçu une troisième imprégnation avec 8 ml de la solution décrite à l'exemple 10. Après cette troisième imprégnation, l'échantillon a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. L'échantillon résultant de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenait 30% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 12

On a répété le processus de l'exemple 11 mais en utilisant 18,0 g d'alumine calcinée, et après les troisièmes imprégnation et calcination, l'échantillon a reçu une quatrième imprégnation et calcination à 538°C. L'échantillon résultant de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenait 40% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 13

On a préparé une solution de nitrates mélangés de terres rares en mélangeant 153,1 g d'une solution commercialisée de nitrates mélangés des terres rares avec de l'eau pour donner 100 ml. 8ml de la solution contenaient 3,0 g de terres rares mélangées sous forme d'oxydes. Le composant des terres rares de cette solution en exprimant en poids sous forme d'oxydes avait la composition qui suit : 60% de La_2O_3 , 20% de Nd_2O_3 , 14% de CeO_2 , 5% de Pr_6O_{11} et 1% de Sm_2O_3 .

EXEMPLE 14

On a répété le processus de l'exemple 9 mais en effectuant les imprégnations avec 8 ml de la solution décrite à l'exemple 13. L'échantillon résultant contenait 20% en poids d'oxydes de terres rares mélangées. 60% de ces oxydes de terres rares étaient représentés par l'oxyde de lanthanum , donc l'échantillon résultant contenait 12% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 15

On a répété le processus de l'exemple 11 mais en

effectuant les imprégnations avec 8 ml de la solution décrite à l'exemple 13. L'échantillon résultant contenait 30% en poids d'oxydes de terres rares mélangées dont 60% étaient de l'oxyde de lanthanum. L'échantillon résultant
5 contenait 18% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 16

On a préparé une solution de nitrates de terres rares mélangées en mélangeant 152,8 g d'une solution commercialisée de nitrates de terres rares mélangées avec
10 de l'eau pour donner 100 ml. 10 ml de la solution contiennent 3,75 g de terres rares mélangées en exprimant par les oxydes. Le composant des terres rares de cette solution, en exprimant en oxydes a la composition qui suit : 60% de La_2O_3 , 20% de Nd_2O_3 , 14% de CeO_2 , 5% de Pr_6O_{11} et
15 1% de Sm_2O_3 .

EXEMPLE 17

On a répété le processus de l'exemple 9 mais en effectuant les imprégnations avec 10 ml de la solution décrite à l'exemple 16. L'échantillon résultant contenait
20 25% en poids d'oxydes de terres rares mélangés . 60% de ces oxydes des terres rares étaient représentés par l'oxyde de lanthanum, et donc l'échantillon résultant contenait 15% en poids de La_2O_3 .

EXEMPLE 18

25 Du monohydrate d'alpha-alumine de fine dimension a été calciné à l'air pendant 1 heure à 677°C. Cette alumine calcinée avait une dimension moyenne des particules de 15 à 20 μ . On a mélangé 2.000 g (base sèche) de cette alumine calcinée à une solution contenant 592 g de
30 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 1.400 ml d'eau dans un mélangeur mécanique. La solution a été ajoutée à l'allure de 100 ml par minute, dans cette alumine. L'alumine imprégnée a été retirée du mélangeur, chauffée à 538°C et maintenue à 538°C pendant 30 minutes. L'échantillon
35 contenait 10% en poids de La_2O_3 et avait une dimension moyenne des particules de moins de 10 μ .

EXEMPLE 19

On a calciné à l'air du monohydrate d'alpha-alumine pendant 1 heure à 677°C pour obtenir un produit ayant une dimension moyenne des particules de 15 à 20 μ de diamètre. On a mélangé 2.000 g (base sèche) de cette alumine calcinée à une solution de 670 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 1.400 ml d'eau dans un mélangeur. La solution a été ajoutée à l'allure de 100 ml par minute. L'alumine imprégnée a été retirée du mélangeur, chauffée à 538°C et maintenue à 538°C pendant 30 minutes. Cette alumine imprégnée et calcinée a été ramenée au mélangeur et a reçu une seconde imprégnation avec 670 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 1.200 ml d'eau que l'on a ajoutée à l'allure de 100 ml par minute. Le matériau imprégné a été chauffé à 538°C et maintenu à 538°C pendant 30 minutes. Le matériau fini contenait 20% en poids de La_2O_3 et avait une dimension moyenne des particules de moins de 10 μ .

EXEMPLE 20

L'agent fini de SO_x de l'exemple 18 a été incorporé dans la particule d'un catalyseur de craquage lié à l'alumine. Le catalyseur a été préparé en mélangeant ensemble les matériaux qui suivent : l'agent getter de SO_x de l'exemple 18, un aluminosilicate cristallin du type Y à ions échangés de terres rares, de l'argile, un sol de chlorhydroxyde d'aluminium (formule approximative : $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$) et de l'eau. Le mélange a été séché par pulvérisation puis calciné pendant 2 heures à 538°C. La proportion des matières premières était telle que le catalyseur fini contenait 20% de l'agent getter de SO_x de l'exemple 18, 12% de l'aluminosilicate cristallin du type Y à ions échangés de terres rares, 54% d'argile et 14% d'alumine. Le catalyseur fini avait une dimension moyenne des particules de 116 μ avec 65% en poids des particules entre 20 et 140 μ .

EXEMPLE 21

On a répété le processus de l'exemple 20 mais en utilisant l'agent getter de SO_x de l'exemple 19.

Dans cet exemple, le catalyseur fini avait une dimension moyenne des particules de 77μ avec 87% en poids des particules entre 20 et 149μ .

EXEMPLE 22

5 On a préparé un catalyseur de craquage lié au sol d'alumine, en mélangeant les matériaux qui suivent : un aluminosilicate cristallin du type Y à ions échangés de terres rares (CREY), de l'argile, un sol de chlorhydroxyde d'aluminium (formule approximative : $Al_2Cl(OH)_5$) et de l'eau.
10 Le mélange a été séché par pulvérisation puis calciné pendant 2 heures à $538^\circ C$. La proportion des matières premières était telle que le catalyseur fini contenait 12% d'un aluminosilicate cristallin du type Y à ions échangés des terres rares, 78% d'argile et 10% d'alumine.

15 Le catalyseur fini avait une dimension moyenne des particules de 71μ avec 97% en poids des particules entre 20 et 149μ .

On a totalement mélangé 29,89 g (base sèche) de ce catalyseur de craquage lié à l'alumine, à 0,1110 g (base sèche) d'un catalyseur d'oxydation contenant 810 ppm de platine sur un support de gamma-alumine ayant une dimension de particules dans la gamme pouvant être fluidisée.

EXEMPLE 23

25 On a totalement mélangé 26,89 g (base sèche) du catalyseur de craquage décrit à l'exemple 22, à 0,1110 g (base sèche) du catalyseur d'oxydation, également décrit à l'exemple 22. On a ajouté, dans ce mélange que l'on a bien mélangé, 3,00 g (base sèche) d'un monohydrate
30 d'alpha-alumine commercialisé.

EXEMPLE 24

On a totalement mélangé 26,89 g (base sèche) du catalyseur de craquage décrit à l'exemple 22 avec 0,1110 g (base sèche) du catalyseur d'oxydation, également décrit
35 à l'exemple 22. On a ajouté, dans ce mélange, et on a totalement mélangé, 3,00 g (base sèche) de la composition de La_2O_3/Al_2O_3 préparée à l'exemple 2.

EXEMPLES 25-36

On a répété le processus de l'exemple 24 mais en utilisant, pour le troisième composant à mélanger, la composition préparée à l'exemple 3. De même, on a répété le processus mais avec, pour les troisièmes composants, les compositions préparées aux exemples 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15 et 17.

EXEMPLE 37

On a totalement mélangé 29,89 g (base sèche) du catalyseur fini de l'exemple 20, à 0,1110 g (base sèche) du catalyseur d'oxydation décrit à l'exemple 22.

EXEMPLE 38

On a totalement mélangé 29,89 g (base sèche) du catalyseur fini de l'exemple 21 à 0,1110 g (base sèche) du catalyseur d'oxydation décrit à l'exemple 22.

EXEMPLE 39

Une unité de craquage catalytique à l'échelle de laboratoire a été utilisée pour tester les compositions catalytiques pour leur capacité à réduire les émissions de SO_x ($SO_2 + SO_3$) du régénérateur.

Avant d'essayer dans l'unité de laboratoire, les catalyseurs ou les mélanges catalytiques ont été désactivés à la vapeur avec 100% de vapeur à 1,03 bars et 732°C pendant 8 heures. Cette désactivation à la vapeur simule la désactivation qui se produit dans une unité de craquage catalytique commercialisée. La capacité d'un catalyseur ou d'un mélange catalytique à réduire les émissions de SO_x dans l'unité d'essai en laboratoire après cette désactivation à la vapeur sera une mesure de sa capacité à réduire les émissions de SO_x dans des unités commercialisées. Au contraire, la capacité d'un catalyseur ou d'un mélange catalytique frais ou non désactivé pour réduire les émissions de SO_x dans un essai de laboratoire n'est pas concluante en ce qui concerne la capacité du catalyseur ou du mélange de catalyseurs à réduire les émissions de SO_x dans des unités commerciales, parce que le catalyseur ou le mélange de catalyseurs sera désactivé

dans l'unité commerciale peu de temps après avoir été introduit dans cette unité, et peut devenir inefficace pour la réduction des émissions de SO_x .

Dans l'unité de laboratoire, un gas-oil à faible teneur en soufre a été craqué sur le catalyseur ou le mélange catalytique à une température de 527°C . La régénération du catalyseur ou du mélange catalytique, c'est-à-dire l'étape de combustion du coke, a été effectuée avec de l'air à 677°C . L'air utilisé pour l'étape de combustion du coke contenait 2.000 ppm de SO_2 . Cela est équivalent à la quantité de SO_2 se formant dans le régénérateur avec un gas-oil à forte teneur en soufre utilisé pour l'étape de craquage.

Le catalyseur ou le mélange catalytique régénéré a alors été soumis aux étapes de craquage et d'extraction à la vapeur pour libérer, sous forme de H_2S , les SO_x capturés dans le régénérateur.

Les étapes de régénération et de craquage et d'extraction à la vapeur ont été répétées. Pendant ce second cycle, une partie du catalyseur ou du mélange catalytique a été retirée après l'étape de régénération, et une autre partie du catalyseur ou du mélange de catalyseurs a été retirée après les étapes de craquage et d'extraction à la vapeur.

Un indice de SO_x , qui donne la mesure de SO_x capturé dans le régénérateur et libéré dans le réacteur et le rectificateur peut être défini par

$$\text{Indice de } \text{SO}_x = \left[\begin{array}{l} \text{teneur en} \\ \text{soufre, en} \\ \text{pourcentage} \\ \text{pondéral,} \\ \text{dans le} \\ \text{catalyseur} \\ \text{ou le mélange} \\ \text{catalytique} \\ \text{après l'étape} \\ \text{de régéné-} \\ \text{ration} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{teneur en} \\ \text{soufre, en} \\ \text{pourcentage} \\ \text{pondéral,} \\ \text{dans le} \\ \text{catalyseur} \\ \text{ou le mélange} \\ \text{catalytique} \\ \text{après les} \\ \text{étapes de} \\ \text{craquage et} \\ \text{d'extraction} \\ \text{à la vapeur} \end{array} \right] \times 1.000$$

Un calcul d'échantillon pour le mélange catalytique décrit à l'exemple 31 et indiqué au tableau I est donné ci-après.

$$\text{Indice de SO}_x = [(0,167) - (0,097)] 1000 = 70$$

5

Il faut noter que l'indice de SO_x est une mesure de la quantité de SO_x capturé dans le régénérateur et libéré dans le réacteur et le rectificateur. Un catalyseur ou mélange catalytique capturant SO_x dans le régénérateur mais ne le libérant pas dans le réacteur et le rectificateur aura un indice de SO_x de zéro. Un tel catalyseur ou mélange catalytique se trouvera rapidement saturé, probablement au bout de un ou deux cycles, pour perdre son efficacité pour la réduction des émissions de SO_x .

15

Pour une efficacité à long terme, un catalyseur ou mélange catalytique doit non seulement capturer SO_x dans le régénérateur mais être capable de le libérer dans le réacteur et le rectificateur, afin de restaurer ainsi sa capacité à répéter le processus.

20

Plus l'indice SO_x de Davison est important, plus l'efficacité à long terme du catalyseur ou du mélange catalytique pour réduire les émissions de SO_x du régénérateur est importante. Comme on l'a indiqué ci-dessus, un indice de SO_x de Davison de zéro signifie que le catalyseur n'est pas efficace, à long terme, pour la réduction des émissions de SO_x pour le régénérateur. A l'autre extrême, un indice Davison de SO_x de 100 signifie essentiellement une efficacité de 100%, à long terme, dans la réduction des émissions de SO_x du régénérateur.

25

30

Les mélanges catalytiques décrits aux exemples 22, 23, 26, 31, 32, 33, 34 et 35 ont été examinés pour leur capacité à réduire les émissions de SO_x selon le processus ci-dessus décrit. Les indices de SO_x sont donnés au tableau I. Une représentation graphique de données du tableau I (à l'exception du mélange catalytique décrit à l'exemple 22 est montrée sur la figure unique où l'indice de SO_x est représenté en fonction du pourcentage de La_2O_3 dans l'agent

35

getter de SO_x dans le mélange. La courbe représentée sur la figure indique que l'indice maximum de SO_x est obtenu quand l'agent getter de SO_x contient environ 20% de La_2O_3 . Plus généralement, les données du tableau I montrent
 5 que le maximum de l'indice de SO_x est obtenu à des concentrations de La_2O_3 sur Al_2O_3 supérieures à 12% et inférieures à 30% (exemples 32 et 34).

Tableau I

	<u>Mélange catalytique</u> <u>décrit à l'exemple</u>	<u>Indice de SO_x</u>
10	22	10
	23	18
	26	42
	34	58
15	35	70
	31	69
	32	56
	33	44

EXEMPLE 40

20 Les mélanges catalytiques décrits aux exemples 37 et 38 ont été examinés pour leur capacité à réduire les émissions de SO_x selon le processus décrit à l'exemple 39. Les indices de SO_x obtenus sont donnés au tableau II.

Tableau II

	<u>Mélange catalytique</u> <u>décrit à l'exemple</u>	<u>Indice de SO_x</u>
25	37	46
	38	58

30

EXEMPLE 41

Les mélanges catalytiques des exemples 24, 25, 26, 27, 28 et 29 ont été examinés pour leur capacité à réduire les émissions de SO_x selon le processus décrit à l'exemple 39. Les indices Davison de SO_x obtenus sont donnés au
 35 tableau III.

Les données du tableau III montrent l'effet de la calcination sur l'hydrate d'alumine avant imprégnation avec

une solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A l'exemple 24, l'hydrate d'alumine n'était pas calciné avant imprégnation. Aux exemples 25, 26, 27, 28 et 29, l'hydrate d'alumine a été calciné à des températures comprises entre 482 et 1065°C.

5

Tableau III

Effet de la calcination de l'alumine avant imprégnation

<u>Mélange catalytique</u> <u>décrit à l'exemple</u>		<u>Indice de SO_x</u>
10	24	32
	25	35
	26	42
	27	35
	28	29
15	29	36

EXEMPLE 42

Le catalyseur de craquage utilisé dans cet exemple est un catalyseur de craquage commercialisé contenant 17% en poids d'un aluminosilicate cristallin du type Y à ions échangés des terres rares (REY), 63% en poids d'argile et 20% en poids d'un liant de sol de silice-alumine.

On a totalement mélangé 29,89 g (base sèche) de ce catalyseur de craquage à 0,1110 g (base sèche) d'un catalyseur d'oxydation contenant 810 ppm de platine imprégné sur un support de gamma-alumine ayant une dimension de particules dans la gamme pouvant être fluidisée.

30

EXEMPLE 43

On a totalement mélangé 26,89 g (base sèche) du catalyseur de craquage décrit à l'exemple 42, à 0,1110 g (base sèche) du catalyseur d'oxydation, également décrit à l'exemple 42. On a ajouté, à ce mélange, 3,00 g (base sèche) d'un monohydrate d'alpha-alumine commercialisé, et on a totalement mélangé.

35

EXEMPLE 44

On a totalement mélangé 26,89 g (base sèche) du catalyseur de craquage décrit à l'exemple 42, à 0,1110 g (base sèche) du catalyseur d'oxydation, également décrit à l'exemple 42. On a ajouté, à ce mélange, 3,00 g (base sèche) de la composition de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparée à l'exemple 9 et on a totalement mélangé.

EXEMPLE 45

Les mélanges catalytiques décrits aux exemples 42, 43 et 44 ont été examinés pour leur capacité à réduire les émissions de SO_x selon le processus décrit à l'exemple 39. Les indices de SO_x obtenus sont donnés au tableau IV.

Les résultats montrent que le catalyseur de craquage d'un sol de silice-alumine a donné un indice de SO_x de zéro (exemple 42). L'utilisation d'alumine comme agent getter de SO_x a donné un indice de SO_x de 5 (exemple 43). L'utilisation d'un agent getter de SO_x composé de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ selon l'invention a donné un indice de SO_x de 50 (exemple 44), ce qui représente une amélioration considérable par rapport à l'utilisation d'alumine.

Tableau IV

	<u>Mélange catalytique</u> <u>décrit à l'exemple</u>	<u>Indice de SO_x</u>
	42	0
25	43	5
	44	50

EXEMPLE 46

On a totalement mélangé 27,00 g (base sèche) du catalyseur de craquage décrit à l'exemple 22, à 3,00 g (base sèche) de la composition de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparée à l'exemple 9. Ce mélange catalytique a été examiné pour sa capacité à réduire les émissions de SO_x selon le processus décrit à l'exemple 39. L'indice de SO_x obtenu avait une valeur de 48. Cela peut être comparé à un indice de SO_x de 69 obtenu pour le mélange catalytique décrit à l'exemple 31, contenant un catalyseur d'oxydation. Cela

montre que l'agent getter de SO_x selon l'invention fonctionne sans la présence d'un catalyseur d'oxydation. Cela montre également que la présence d'un catalyseur d'oxydation augmente la capacité de l'agent getter à

5 réduire les émissions de SO_x .



R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition catalytique, caractérisée en ce qu'elle contient :

- 5 (a) un catalyseur de craquage d'hydrocarbures, et
(b) un agent getter d'oxydes de soufre qui contient un substrat d'alumine enduit d'un oxyde de lanthanum .

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat d'alumine précité
10 contient de l'ordre de 5 à 50% en poids d'oxyde de lanthanum.

3.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alumine précitée a une aire superficielle de l'ordre de 45 à 450 m²/g et de préférence
15 de l'ordre de 110 à 270 m²/g et contient environ 12 à 30% en poids d'oxyde de lanthanum.

4.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alumine précitée est enduite essentiellement d'une monocouche d'oxyde de lanthanum.

20 5.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat d'alumine précité est un hydrate d'alumine.

6.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 4, caractérisée en ce que le substrat
25 d'alumine précité est calciné.

7.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde de lanthanum précité est incorporé avec un mélange d'oxydes de terres rares.

8.- Composition selon la revendication 1,
30 caractérisée en ce que le catalyseur de craquage précité contient une zéolite cristalline en mélange avec une matrice d'un oxyde inorganique, ladite zéolite étant choisie dans le groupe consistant en hydrogène et/ou zéolite du type X ou du type Y échangée de terres rares,
35 zéolites ZSM et leurs mélanges.

9.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur de craquage précité contient une zéolite cristalline en mélange avec une matrice qui contient de l'argile et/ou de l'hydrate d'alumine et un sol d'alumine séché.

10.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition catalytique précitée contient de l'ordre de 0,1 à 100 parties par million d'un métal noble en tant que catalyseur d'oxydation, ledit catalyseur d'oxydation étant ajouté à ladite composition catalytique sous forme d'un métal noble imprégné sur un oxyde inorganique particulaire, et ledit catalyseur d'oxydation est choisi dans le groupe consistant en platine, palladium et leurs mélanges.

11.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde de lanthanum précité est distribué à la surface de l'alumine précitée en combinaison avec un catalyseur d'oxydation choisi dans le groupe consistant en platine, palladium et leurs mélanges.

12.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que des particules de l'agent getter précité sont physiquement mélangées aux particules du catalyseur précité.

13.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent getter précité est incorporé dans les particules du catalyseur précité.

14.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de l'ordre de 0,5 à 60% en poids de l'agent getter d'oxydes de soufre.

15.- Composition d'agent getter d'oxydes de soufre, caractérisée en ce qu'elle contient de l'alumine et de l'oxyde de lanthanum distribué essentiellement en une monocouche à la surface de ladite alumine.

16.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle contient de l'ordre de 5 à 50% en poids d'oxyde de lanthanum qui est uniformément distribué à la surface d'une alumine ayant une aire

superficielle d'au moins $45 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence de l'ordre de 110 à $270 \text{ m}^2/\text{g}$ et elle contient environ 12 à 20% en poids d'oxyde de lanthanum.

17.- Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'oxyde de lanthanum précité est incorporé avec un mélange d'oxydes de terres rares.

18.- Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'oxyde de lanthanum précité est distribué à la surface de l'alumine en monocouche.

19.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle a la forme de particules microsphéroïdales ayant environ 90% des particules dans la gamme des diamètres de 20 à 105μ .

20.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle a la forme de particules avec environ 90% des particules dans la gamme des diamètres de $0,5$ à 20μ .

21.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle a la forme de particules ayant plus d'un millimètre de diamètre.

22.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle contient un catalyseur d'oxydation, qui est un catalyseur d'oxydation d'un métal noble, ledit catalyseur d'oxydation étant incorporé en quantités comprises entre environ $0,1$ et 1.000 parties par million en poids de la composition, et il est choisi dans le groupe consistant en platine, palladium et leurs mélanges, en étant ajouté à ladite composition sous forme de palladium et/ou platine imprégné sur un oxyde inorganique particulaire.

23.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'oxyde de lanthanum précité est distribué à la surface de l'alumine en combinaison avec un catalyseur d'oxydation choisi dans le groupe consistant en platine, palladium et leurs mélanges.

24.- Procédé pour contrôler les émissions de SO_x , caractérisé en ce qu'il consiste à :

(a) incorporer, dans une zone de réaction, un agent getter selon la revendication 15 devant se combiner avec les oxydes de soufre dans ladite zone;

(b) restaurer ou régénérer ledit agent getter
5 contenant du soufre obtenu à l'étape (a).

25.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'un catalyseur d'oxydation est présent dans ladite zone.

26.- Procédé selon la revendication 24,
10 caractérisé en ce que l'agent getter précité est restauré ou régénéré par réduction et/ou hydrolyse en présence d'un agent réducteur et/ou de vapeur.

27.- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'agent getter régénéré ou
15 restauré est recyclé vers la zone de réaction.

28.- Procédé pour le craquage de charges d'alimentation d'hydrocarbures contenant des composés de soufre organique, caractérisé en ce qu'il consiste à :

(a) faire réagir des charges d'alimentation
20 d'hydrocarbures contenant des composés de soufre organique avec la composition catalytique selon la revendication 1 dans des conditions de craquage catalytique pour obtenir un courant du produit craqué et une composition catalytique combinée à du coke contenant du soufre;

25 (b) faire passer ladite composition catalytique vers une zone d'extraction à la vapeur pour retirer les hydrocarbures pouvant être extraits, de la composition catalytique;

(c) faire passer ladite composition catalytique
30 extraite vers une zone de régénération où le coke contenant du soufre est oxydé en oxyde de carbone, gaz carbonique, eau et oxydes de soufre, et lesdits oxydes de soufre se combinent avec ledit agent getter de ladite composition catalytique pour former un sulfate ou composé du type
35 sulfate thermiquement stable ; et

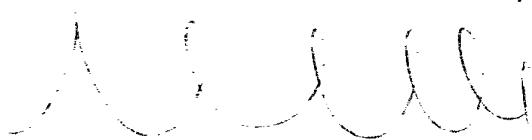
(d) ramener ladite composition catalytique régénérée obtenue à l'étape (c) vers l'étape de réaction (

et l'étape d'extraction à la vapeur (b) où ledit agent guetteur contenant du soufre est réduit et hydrolysé pour produire du sulfure d'hydrogène volatil qui est récupéré sous forme d'un composant du courant du produit craqué et
5 pour restaurer ou régénérer l'agent getter qui est recyclé dans le processus.

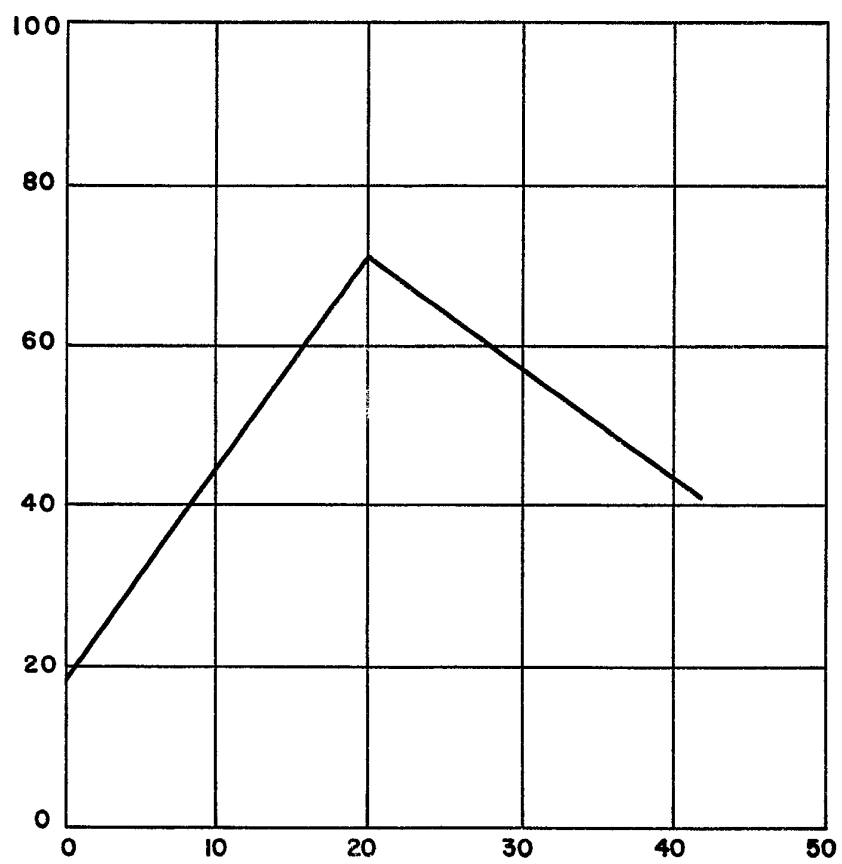
29.- Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'agent getter précité est incorporé sous forme d'un additif particulaire.

10 30.- Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'un catalyseur d'oxydation est incorporé en quantités requises pour obtenir un niveau souhaité d'oxydation de l'oxyde de carbone et/ou de l'oxyde de soufre, ledit catalyseur d'oxydation étant
15 choisi dans le groupe consistant en platine, palladium et leurs mélanges, et il est ajouté en quantités comprises entre environ 0,1 et 1.000 parties par million en poids d'un métal noble.

20 31.- Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que H_2S est récupéré du courant de gaz craqué.



INDICE SO_x



TENEUR EN La_2O_3