



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2472916 C 2012/10/02

(11)(21) **2 472 916**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2004/07/07

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2005/01/11

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/10/02

(30) Priorité/Priority: 2003/07/11 (FR03 08 560)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 53/52* (2006.01),
B01D 53/62 (2006.01), *B01D 53/86* (2006.01),
C01B 17/04 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
CHAPAT, JEAN-FRANCOIS, FR;
NEDEZ, CHRISTOPHE, FR;
RAY, JEAN-LOUIS, FR

(73) Propriétaire/Owner:
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : OXIDATION DIRECTE DE COMPOSES SOUFRES A MOINS DE 200°C ET PAR CATALYSEUR AVEC 2% A 5% DE FER

(54) Title: DIRECT OXIDATION OF SULPHUR COMPOUNDS THAT IS LESS THAN 200°C AND BY A CATALYST WITH 2% TO 5% IRON

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus en une quantité inférieure à 10% en volume dans un gaz, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2 et 5 % du poids du catalyseur d'oxydation.



PRECIS DE LA DIVULGATION

L'invention concerne un procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus en une quantité inférieure à 10% en volume dans un gaz, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2 et 5 % du poids du catalyseur d'oxydation.

OXIDATION DIRECTE DE COMPOSÉS SOUFRÉS À MOINS DE 200°C ET PAR CATALYSEUR AVEC 2% À 5% DE FER

La présente invention concerne un procédé de traitement des gaz, notamment des effluents gazeux industriels, contenant des composés soufrés, en vue de la transformation catalytique de ces composés en produits pouvant être facilement et proprement éliminés. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'oxydation directe de composés soufrés tels que l'hydrogène sulfuré H_2S , le COS et le CS_2 en soufre S_x et/ou en sulfates.

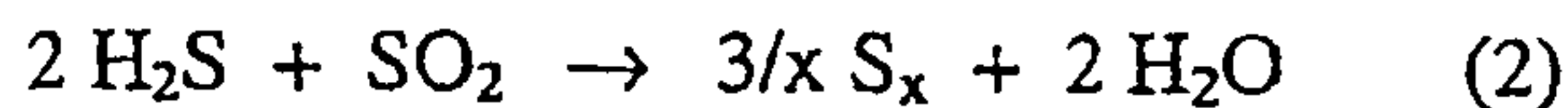
10 Un procédé standard de désulfuration de gaz issus en particulier du gaz naturel ou du pétrole, industriellement utilisé, est le procédé Claus. Après séparation par une absorption conduite avec des amines, un traitement thermique est conduit sur le gaz dit acide obtenu, en présence d'un appoint d'air, à une température en général comprise entre 900 et 1300°C. La réaction (1) est menée à bien de telle manière à viser, en sortie de ce traitement, un ratio molaire de 2 entre H_2S et SO_2 .



Dans le même temps, environ 70% des composés soufrés sont transformés en soufre élémentaire S_x . En outre, il est connu que la présence, dans les gaz à traiter, d'hydrocarbures et de CO_2 conduit à la formation de sous-produits tels que COS et CS_2 , non transformables par la réaction de Claus (2) et qui réduisent le taux final de conversion du soufre.

20

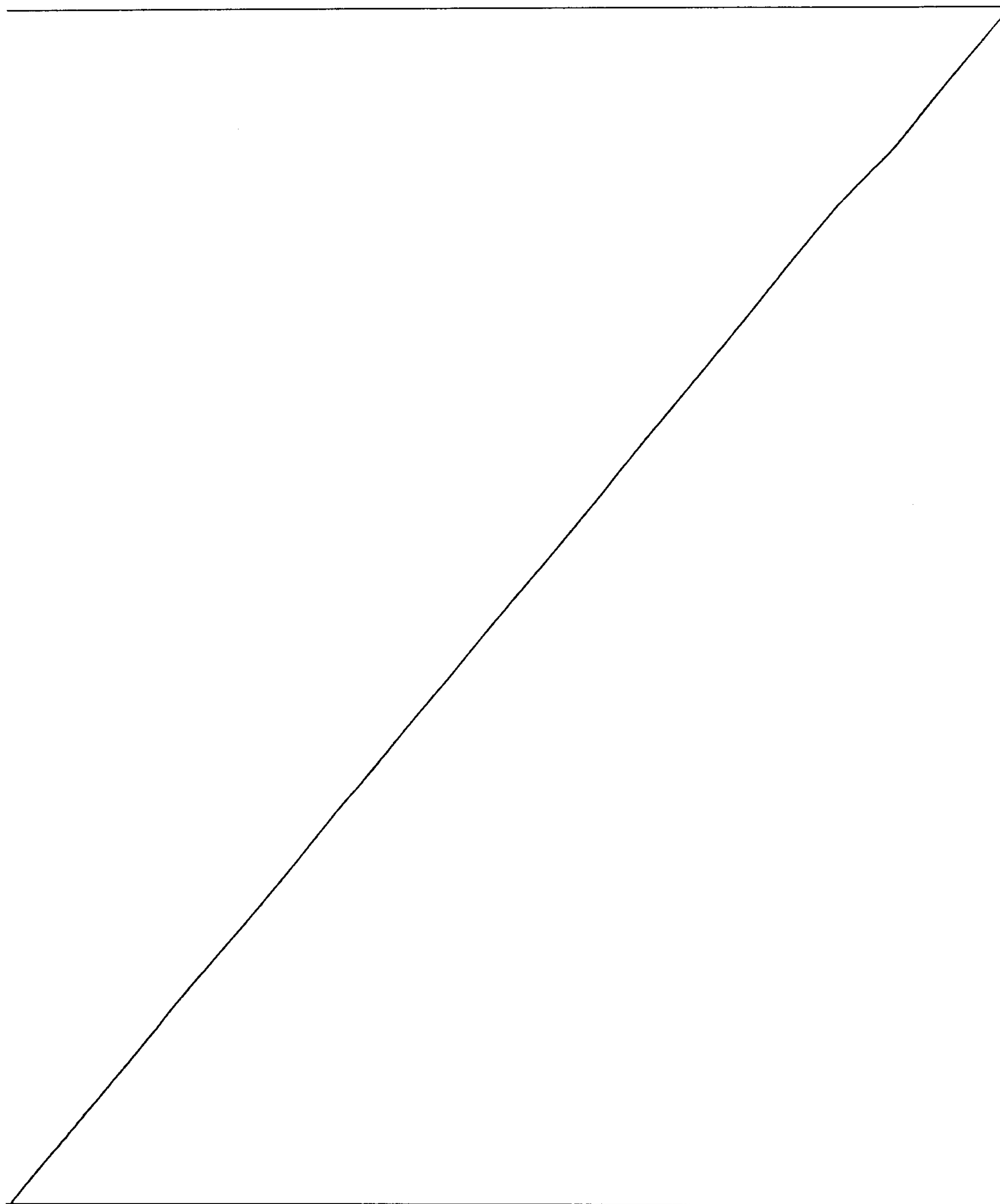
Au cours d'une deuxième étape, catalytique celle-ci, il s'agira de continuer la transformation en soufre de l'ensemble des composés soufrés présents, selon la réaction dite Claus (2) comme des réactions d'hydrolyse (3) et (4), au sein de réacteurs placés en cascade, au nombre en général de 2 ou de 3.



Un moindre rejet d'effluents toxiques sera ainsi directement lié à la mise en œuvre de

1a

catalyseur(s) efficace(s) de conversion de l' H_2S , du COS et du CS_2 . La réaction de Claus est généralement mise en œuvre dans des réacteurs successifs à des températures décroissantes et supérieures à 200°C .



Suivant le nombre de réacteurs utilisés, en sortie de l'unité Claus et après séparation du soufre S_x on obtient généralement un effluent gazeux comprenant entre environ 2% et environ 5% de H_2S en volume et jusqu'à 1 ou 2 % volume de CS_2 et COS .

5 Plusieurs procédés et méthodes ont été proposées pour aller plus loin dans les niveaux de récupération du soufre et de purification des effluents issus de la désulfuration, afin de limiter au mieux toute émission polluante dans l'atmosphère, en particulier de H_2S , COS et CS_2 .

10 Le brevet français FR 2 538 716 propose par exemple de mettre en œuvre une zone de réaction finale dans lequel un catalyseur comprenant un métal est utilisé en présence d'oxygène et à une température comprise entre 200°C et 300°C pour continuer la réaction de Claus et pour obtenir un effluent purifié.

15 La demande de brevet WO 94/ 21555 décrit un procédé d'élimination d'hydrogène sulfuré contenu en une concentration inférieure à 5% volume dans un gaz mettant en œuvre un catalyseur dont la phase active est constituée d'un oxyde ou d'un sel métallique. Au contraire de la présente demande, cette demande ne divulgue pas les avantages inattendus liés à l'utilisation spécifique du fer dans la phase active.

20

Le brevet EP 0 324 091 décrit un procédé dans lequel une masse contenant comme phase active du fer est utilisé pour l'élimination d'hydrogène sulfuré et dans lequel ladite masse est régénérée. Ce brevet ne divulgue pas les avantages inattendus liés à l'emploi des proportions en fer utilisés comme phase active selon la présente demande.

25

Selon le présent procédé, une oxydation directe des composés soufrés tels que H_2S , COS et CS_2 contenus dans les effluents gazeux issu par exemple d'un procédé Claus est réalisée, afin d'en transformer une majeure partie, voire la totalité, en soufre élémentaire et/ou en sulfates. L'oxydation est mise en œuvre en présence d'un gaz comprenant de l'oxygène, le plus souvent de l'oxygène pur, à une température inférieure à la température de rosée du soufre, c'est à dire inférieure à 200°C. L'intérêt de travailler à une telle température est, d'une part, de pouvoir récupérer le soufre sous forme liquide et/ou solide dans la porosité du

30

catalyseur et, d'autre part, de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction dans le sens favorable à la formation du soufre.

Dans le présent procédé, au contraire des procédés connus mettant en œuvre la réaction de Claus, on cherche par ailleurs à effectuer une oxydation directe de l'hydrogène sulfuré en soufre, en minimisant la formation simultanée de dioxyde de soufre qui cause finalement une perte dans le rendement d'épuration des gaz.

Selon la présente invention, on met en œuvre un catalyseur favorisant la transformation de l'H₂S en soufre S_x, c'est à dire présentant une forte activité, en minimisant toutefois l'oxydation du H₂S en SO₂, c'est à dire de sélectivité élevée.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés généralement contenus en une quantité inférieure à 10% en volume dans un gaz typiquement issu d'une unité Claus, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation.

La teneur en élément fer du catalyseur selon l'invention est comprise entre 2% et 5% en poids, de préférence entre 2 et 4,9%, voire entre 2 et 4,8% et encore avantageusement comprise entre 2,5 et 5% en poids.

Ledit catalyseur présente le plus souvent une phase active à base de fer qui peut se présenter sous forme d'au moins un oxyde ou un sel de fer, ce dernier pouvant être choisi, par exemple, parmi le nitrate, le sulfate, le chlorure de fer, sans que cette liste puisse être considérée comme limitative.

Selon l'invention le catalyseur précédemment décrit est utilisé pour l'oxydation directe des composés soufrés tels que H₂S, COS, CS₂ en soufre élémentaire. Le plus souvent, les gaz traités comprennent jusqu'à 5% en volume d'hydrogène sulfuré H₂S et quelquefois en outre jusqu'à 2% en volume de COS et/ou de CS₂.

Cette utilisation permet notamment de traiter des effluents contenant des quantités d'H₂S inférieures à 5% en volume, et même à 2% en volume.

Le catalyseur, utilisé selon l'invention pour l'oxydation directe des composés soufrés en soufre et/ou sulfates à une température inférieure à 200°C, comporte une phase active comprenant du fer et un support, préférentiellement à base de dioxyde de titane, de zircone, de silice, de silice-alumine ou d'alumine, lesdites silice, silice-alumine et alumine présentant
5 une surface spécifique d'au moins 20 m²/g et un volume poreux total d'au moins 0,3 cm³/g. Préférentiellement, le support du catalyseur selon l'invention est à base d'alumine, de silice ou de silice-alumine.

L'alumine, la silice ou la silice-alumine présentent une surface spécifique BET d'au moins 20 m²/g, de préférence d'au moins 40 m²/g. Le volume poreux total (VPT) d'un tel
10 support sera alors d'au moins 0,3 cm³/g, de préférence d'au moins 0,4 cm³/g.

La phase active du catalyseur peut comprendre, en outre, au moins un élément autre que le fer choisi parmi : le titane, le nickel, le cobalt, l'étain, le germanium, le gallium, le ruthénium, l'antimoine, le niobium, le manganèse, le vanadium, le chrome, le phosphore, le
15 zinc, le bismuth et l'yttrium. Selon une version alternative de l'invention, la phase active du catalyseur peut comprendre au moins un élément autre que le fer choisi parmi le groupe des alcalins, le groupe des alcalino-terreux, le groupe des terres rares.

Il a été trouvé par le demandeur que la combinaison du fer dans les proportions précitées avec l'un des éléments précédents et plus particulièrement avec le cobalt, l'étain, le
20 ruthénium, le potassium, pour des teneurs poids en élément autre que le fer comprises entre 1 et 100 % par rapport au poids de fer, de préférence comprises entre 1 et 80% par rapport au poids de fer et très préférentiellement entre 5 et 80% par rapport au poids de fer, permettait d'augmenter de façon significative l'activité du catalyseur sans diminuer de façon substantielle sa sélectivité.

25

Habituellement, les catalyseurs selon l'invention se présenteront sous la forme de billes, mais toute forme autre peut être envisagée (extrudés, concassés, nids d'abeilles, poudres...), obtenue par toute technique connue de l'homme du métier. Le catalyseur peut par exemple se présenter sous la forme de billes de diamètre compris entre 1 et 10 mm, de
30 préférence entre 1 et 6 mm, ou sous la forme d'extrudés de section transversale comprise entre 0,7 et 5 mm, de préférence entre 1 et 3 mm.

Le catalyseur peut par exemple être obtenu par dépôt sur un support déjà préparé des éléments catalytiquement actifs précédemment décrits ou par leurs précurseurs.

Selon un mode de préparation possible, un support alumine peut être obtenu par préparation d'une poudre par des procédés classiques tels que la précipitation ou la formation d'un gel, ou par déshydratation rapide d'un hydroxyde d'alumine tel que l'hydrargillite. Cette dernière alumine est celle préférée selon l'invention.

10 Le dépôt de la phase active sur ou dans le support peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme du métier. Il peut par exemple être réalisé par imprégnation. Le catalyseur peut ensuite être soumis à une opération de séchage et éventuellement de calcination, cette dernière opération pouvant par exemple être réalisée à une température située entre 200 et 1000°C, de préférence entre 300 et 800°C.

Le temps de contact du milieu réactionnel avec le catalyseur peut aller de 0,5 à 20 s, de préférence de 1 à 10 s, voire de 2 à 8 s, ces valeurs étant données dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

L'oxydation est mise en œuvre selon l'invention avec un rapport volumique O_2 / composés soufrés compris entre 0,5 et 3, de préférence entre 1 et 2.

Selon un mode préféré, une quantité de vapeur d'eau comprise entre environ 1 % et 40% en volume, de préférence entre environ 5 et 35 % est introduite dans la zone de réaction.

20 En phase de fonctionnement, on fait passer dans un premier temps le gaz additionné d'oxygène sur le catalyseur selon l'invention à une température comprise entre environ 50 et 190°C, de préférence entre environ 80 et 180°C, et manière très préférée entre environ 100 et 170°C. Dans un deuxième temps, on balaye le catalyseur chargé en soufre à l'aide d'un gaz exempt d'oxygène, à une température comprise entre 200 et 500°C pour régénérer celui-ci.

Plus particulièrement, l'invention vise un procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus dans un gaz et comprenant du COS et/ou du CS₂ jusqu'à 2% en volume, dans lequel on met en contact à une température de 100°C à 170°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du

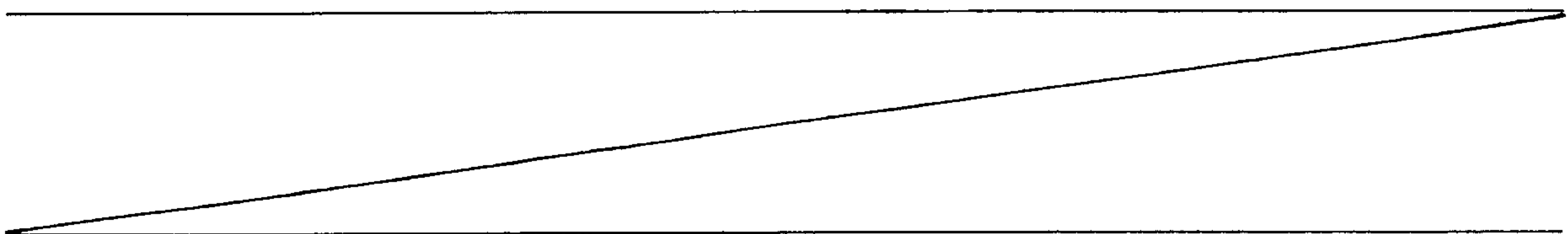
5a

fer dans une proportion comprise entre 2.5 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation, et au moins un éléments autre que le Fer choisi parmi le titane, le ruthénium et le potassium.

La présente invention concerne aussi un procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus dans un gaz et comprenant du COS et/ou du CS₂ jusqu'à 2% en volume, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2.5 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation, et au moins un élément autre que le fer choisi parmi: le titane, le germanium, le gallium, l'antimoine, le niobium, le manganèse, le vanadium, le chrome, le phosphore, le bismuth, l'yttrium, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus dans un gaz et comprenant du COS et/ou du CS₂ jusqu'à 2% en volume, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2.5 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation, et au moins un élément autre que le fer choisi parmi l'étain, le ruthénium, le potassium, le germanium, le gallium, l'antimoine, le niobium, le manganèse, le vanadium, le chrome, le phosphore, le bismuth, l'yttrium, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares.

Les exemples suivants illustrent l'invention et ses avantages sans toutefois en limiter la portée.



EXEMPLE 1 : Préparation de catalyseurs selon l'invention

Différents types de supports ont été préparés selon les règles de l'art. Les caractéristiques de ces supports sont reportés dans le tableau I.

5

Type	SBE (m ² /g)	VPT (cm ³ /g)	Granulo. (mm)	V _{100Å} (ml/100g)	V _{0,1µm} (ml/100g)
1 Billes d'alumine	195	0,77	2,0-3,2	0,51	0,32
2 Extrudés d'alumine	225	0,65	1,6	0,38	0,02
3 Extrudés de TiO ₂	127	0,35	3,5	0,29	0,11

SBE : surface spécifique, VPT : volume poreux total, Granulo. : granulométrie

Tableau I. Supports choisis pour l'étude

La préparation des catalyseurs a été menée à bien par imprégnation à sec des supports ainsi préparés. Les précurseurs choisis pour l'imprégnation étaient sous forme sulfate pour le fer, le nickel et le cobalt, sous forme chlorure pour le ruthénium et l'étain (voir exemple 2).

Le support imprégné a été séché 4 h à 90°C, puis calciné à 350°C durant 2 h.

Le tableau II rassemble les compositions (phase active/support) des catalyseurs ainsi synthétisés.

15

EXEMPLE 2 : Test catalytique

Le protocole du test catalytique réalisé se déroule en trois étapes.

Les catalyseurs synthétisés dans l'exemple 1 sont tout d'abord soumis à un pré-vieillissement de manière à les tester dans des conditions d'utilisation normales. Ce pré-vieillissement consiste en une sulfuration à 140°C par passage pendant 20 heures d'un effluent dont la composition moyenne en volume est : 1,5% de H₂S, 2,4% d'O₂, 30% de H₂O, 66,1% de N₂.

Les catalyseurs ont été ensuite soumis à une régénération à 300°C par passage pendant 6 heures d'un effluent dont la composition moyenne en volume est : 30% de H₂O, 70% de N₂, puis passage pendant 8 heures d'un autre effluent dont la composition moyenne en volume est : 2,6% de H₂S, 30% de H₂O, 67,4% de N₂.

25

Enfin, la réaction d'oxydation directe est menée à 140°C par passage d'un effluent comprenant en volume : 2500 ppm de H₂S, 4000 ppm de O₂, 30% d' H₂O, 69,35% de N₂.

Durant cette dernière étape, la conversion α de l'H₂S et le rendement β en SO₂ sont mesurés pour un temps de réaction de 8 heures et un temps de contact de 2 secondes. Les résultats des différents tests sont rassemblés dans le Tableau II.

Test	Composition (% poids/support)	Support	α : conversion de H ₂ S (% volume)	β : formation de SO ₂ (%volume)
1	0,4% Fe	1	61%	25%
2	1,8% Fe	1	70%	17%
3	2,5% Fe	1	79%	1%
4	3,6% Fe	1	82%	0%
5	4,9% Fe	1	83%	0%
6	7% Fe	1	83%	18%
7	12% Fe	1	84%	25%
8	3,8% Fe-0,8% Co	1	100%	2%
9	3,8% Fe-1% Sn	1	88%	0%
10	3,8% Fe-0,3% Ru	1	95%	1%
11	2,5% Fe-2% K	1	84%	0%
12	3,7% Fe	2	85%	1%
13	2,4% Fe	3	92%	4%
14	4% Ni	1	81%	21%
15	4% Co	1	84%	36%

Tableau II: Performances catalytiques des catalyseurs

Les résultats montrent les avantages substantiels liés à l'utilisation du fer comme phase active dans des proportions comprises entre 2 et 5% poids, pour une application d'oxydation directe de l'H₂S à basse température :

- à faible concentration de fer (>2% poids), l'activité (conversion de l'H₂S) du catalyseur est faible pour une sélectivité très médiocre (formation importante de SO₂) ;

- à trop forte concentration de fer (>5% poids), la conversion est sensiblement constante alors que la sélectivité diminue fortement.

La comparaison des activités et sélectivité observés pour le nickel et le cobalt (tests 14 et 15) ne montre pas pour ces deux métaux un gain de même nature, dans la plage de concentration considérée (2-5 %).

5 La présente invention permet donc de sélectionner, de manière tout à fait inattendue une plage très particulière de la teneur en fer permettant de gagner sur les deux tableaux recherchés : activité et sélectivité. Une tel comportement n'a pas été relevé sur les autres métaux connus de l'art antérieur, dans une telle application.

10 Par ailleurs les tests 8 à 11 montrent également que la combinaison du fer avec un deuxième élément choisi dans la liste précédemment décrite permet d'augmenter de façon significative l'activité du catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré, sans diminuer de façon substantielle sa sélectivité.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus dans un gaz et comprenant du COS et/ou du CS₂ jusqu'à 2% en volume, dans lequel on met en contact à une température de 100°C à 170°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2.5 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation, et au moins un éléments autre que le Fer choisi parmi le titane, le ruthénium et le potassium.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lesdits composés soufrés comprennent en outre jusqu'à 5% en volume d'hydrogène sulfuré H₂S.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel le rapport oxygène / composés soufrés est compris entre 0,5 et 3.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel on introduit dans la zone de contact une quantité de vapeur d'eau comprise entre 1% et 40% en volume.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit support est à base de dioxyde de titane, de zircone, de silice, de silice-alumine ou d'alumine présentant une surface spécifique d'au moins 20 m²/g et un volume poreux total d'au moins 0,3 cm³/g.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le temps de contact du milieu réactionnel avec le catalyseur est compris entre de 0,5 et 20 secondes dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

7. Procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus dans un gaz et comprenant du COS et/ou du CS₂ jusqu'à 2% en volume, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2.5 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation, et au moins un élément autre que le fer choisi parmi: le titane, le germanium, le gallium, l'antimoine, le niobium, le manganèse, le vanadium, le chrome, le phosphore, le bismuth, l'yttrium, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares.

10 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la teneur poids en élément autre que le fer est comprise entre 1 et 100% par rapport au poids de fer sur le catalyseur.

9. Procédé dans lequel, dans un premier temps, on met en contact un gaz en présence d'oxygène sur le catalyseur à une température de 100°C à 170°C selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 8, puis dans un deuxième temps, on balaye le catalyseur chargé en soufre à l'aide d'un gaz exempt d'oxygène, à une température comprise entre 200 et 500°C.

20 10. Procédé d'oxydation directe en soufre et/ou en sulfate de composés soufrés contenus dans un gaz et comprenant du COS et/ou du CS₂ jusqu'à 2% en volume, dans lequel on met en contact à une température inférieure à 200°C et en présence d'oxygène ledit gaz avec un catalyseur d'oxydation comprenant un support et une phase active comprenant du fer dans une proportion comprise entre 2.5 et 5% du poids total du catalyseur d'oxydation, et au moins un élément autre que le fer choisi parmi l'étain, le ruthénium, le potassium, le germanium, le gallium, l'antimoine, le niobium, le manganèse, le vanadium, le chrome, le phosphore, le bismuth, l'yttrium, les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares.