

19



Octrooiraad  
Nederland

11 194033

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8220457

22 Ingediend: 10.12.1982

86 Oorspronkelijke internationale aanvraag:  
PCT/FR82/00208

87 Publicatienummer en -datum oorspronkelijke  
internationale aanvraag: 23.06.1983 WO 83/02068

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
B01D53/40, B01D53/52, B01D53/48,  
B01D53/50, B01J27/02

30 Voorrang:  
17.12.1981 FR 0008123611

43 Ter inzage gelegd:  
01.11.1983 I.E. 1983/21

44 Openbaargemaakt:  
02.01.2001 I.E. 2001/01

47 Dagtekening:  
03.05.2001

45 Uitgegeven:  
02.07.2001 I.E. 2001/07

73 Octrooihouder(s):  
Société Nationale Elf Aquitaine (Production) te  
Courbevoie, Frankrijk (FR).

74 Gemachtigde:  
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 Werkwijze voor het katalytisch ontwavelen van een H<sub>2</sub>S bevattend zuur gas.

## Werkwijze voor het katalytisch ontzwavelen van een $H_2S$ bevattend zuur gas

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het katalytisch ontzwavelen van een zuur gas dat  $H_2S$  en eventueel een totale hoeveelheid van ten hoogste 3 vol.%  $CS_2$  en/of  $COS$  bevat, door de zwavel in deze 5 verbindingen in de vorm van elementaire zwavel terug te winnen, waarbij men het zure gas, gemengd met een geregelde hoeveelheid van een gas dat vrije zuurstof bevat, bij temperaturen tussen 100 en 600°C in aanraking brengt met een katalysator op basis van titaanoxide.

Een dergelijke werkwijze is beschreven in het Britse octrooischrift 622.324. Volgens deze bekende werkwijze gebruikt men als katalysator in het bijzonder door verhitting geactiveerd orthotitaanzuur.

10 Hoewel belangwekkend, bezit een dergelijke werkwijze bepaalde onvolkomenheden. Zij vereist in het bijzonder het gebruik van een orthotitaanzuur dat vrij is van elk oplosbaar zout om de katalysator te vormen. De vorming van dit zuivere product vereist meerdere opeenvolgende neutralisatie- en wasbewerkingen, wat leidt tot een dure katalysator. Bovendien geeft de katalysator, die alleen orthotitaanzuur bevat, onvoldoende selectiviteiten aan zwavel voor een industriële exploitatie en is het noodzakelijk om over te gaan tot een 15 voorafgaande ontzwaveling van de katalysator om deze selectiviteit te verbeteren, wat een extra stap vormt, die de kosten van de werkwijze verhoogt.

Gevonden is nu dat men de rendementen van deze bekende werkwijze kan verbeteren door gebruik te maken van een bijzondere katalysator, die titaanoxide in combinatie met een aardalkalimetaalsulfaat bevat. Een dergelijke katalysator bezit een vergrote stevigheid en een vergrote activiteit waardoor men de 20 oxidatiereactie van het  $H_2S$  met een hoge omzetting en een uitstekende selectiviteit aan zwavel, die zich in tijd handhaaft, kan uitvoeren.

De Franse octrooiaanvraag 8009126 (octrooischrift 2.481.145) beschrijft een werkwijze voor de oxidatie van  $H_2S$  onder toepassing van een katalysator, die titaanoxide en een aardalkalimetaalsulfaat bevat, waarbij de uitgangsgassen zowel  $H_2S$  als  $SO_2$ , doch geen  $O_2$  bevatten.

25 De niet-voorgepubliceerde Europese octrooiaanvraag 0.060.741 van oudere rang beschrijft de reactie van  $H_2S$  met  $SO_2$  ter vorming van zwavel en tevens de hydrolyse van  $COS$  en  $CS_2$  tot  $H_2S$  in aanwezigheid van een katalysator, die titaanoxide en een aardalkalimetaalsulfaat bevat. Volgens deze Europese octrooiaanvraag bevat het uitgangsgas steeds  $SO_2$ .

Bij de onderhavige werkwijze bevatten de uitgangsgassen daarentegen geen  $SO_2$ .

30 Het Britse octrooischrift 769.996 beschrijft een werkwijze voor de oxidatie van in een gas aanwezig  $H_2S$  tot  $SO_2$  door het  $H_2S$ -bevattende gas tezamen met zuurstof of een vrije zuurstof bevattend gas bij een temperatuur van 180–450°C in contact te brengen met een katalysator, die een of meer sulfaten van zware metalen zoals Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Sn, Ag en Zn of sulfaten van metaaloxidekationen zoals titanyl-, zirkonyl-, molybdenyl-, tungstyl- en vanadylsulfaten, eventueel op een drager zoals aluminiumoxide bevat. 35 De toepassing van een aardalkalimetaalsulfaat is in deze publicatie niet vermeld.

Voorts is bekend om  $H_2S$  en  $SO_2$  uit Claus-restgassen te verwijderen door deze over  $Al_2O_3$  te leiden, zie bijvoorbeeld "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", derde druk (1964), deel 15, blz. 522.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze van het in de inleiding beschreven type, die daardoor gekenmerkt is, dat de katalysator tevens een sulfaat van een aardalkalimetaal gekozen uit de groep van 40 calcium, strontium, barium en magnesium, bevat, en het zure gas, waarvan wordt uitgegaan, geen  $SO_2$  bevat.

Van de voor de werkwijze van de uitvinding geschikte katalysatoren wordt de voorkeur gegeven aan een katalysator, waarin het aardalkalimetaalsulfaat calciumsulfaat is, aangezien een dergelijke katalysator een buitengewone mechanische sterkte bezit.

45 De volgens de onderhavige werkwijze toegepaste katalysatoren op basis van titaanoxide en een aardalkalimetaalsulfaat kunnen bovendien tot 30 gew.% van een bestanddeel gekozen uit siliciumdioxide, aluminiumoxide, kleisoorten, silicaten, titaansulfaat of keramische vezels bevatten.

De katalysatoren, met of zonder het bovengenoemde extra-bestanddeel, bevatten met voordeel 60 tot 99 gew.%, bij voorkeur 80 tot 99 gew.% titaanoxide en met voordeel 40 tot 1 gew.%, bij voorkeur 20 tot 1 50 gew.% aardalkalimetaalsulfaat, betrokken op de gecalcineerde katalysator.

Deze katalysatoren kunnen bereid worden volgens elke geschikte werkwijze, waarbij men ofwel een product, waarin de bestanddelen titaandioxide, aardalkalimetaalsulfaat en eventueel toegevoegd bestand- 55 deel innig gemengd zijn, ofwel een product gevormd uit titaanoxide en het eventueel toegevoegde bestanddeel geïmpregneerd met aardalkalimetaalsulfaat kan verkrijgen.

De bereiding van de katalysator kan bijvoorbeeld uitgevoerd worden door een gevormd lichaam op basis van titaanoxide en van het eventueel toegevoegde bestanddeel achtereenvolgens te impregneren met een verbinding die het sulfaatanion verschaft, in het bijzonder met zwavelzuur of ammoniumsulfaat of hydroxyla-

minesulfaat, vervolgens met een verbinding die het aardalkalimetaalkation, in het bijzonder met het acetaat, nitraat of chloride van het aardalkalimetaal, verschaft, om het aardalkalimetaalsulfaat te vormen in de poriën van het gevormde lichaam op basis van titaandioxide, en drogen en calcineren van het geïmpregneerde product, waarbij deze calcinerende uitgevoerd wordt tussen 300°C en 900°C en bij voorkeur tussen 350°C en 800°C. Het gevormde lichaam op basis van titaanoxide en van het eventueel toegevoegde bestanddeel kan in het bijzonder verkregen worden zoals beschreven in de Franse octrooiaanvraag 8009126 (publicatienummer 2481145) van 23 april 1980, waarbij men gebruik maakt van een amorf en/of slecht gekristalliseerd titaandioxide zoals aangegeven in deze octrooiaanvraag of ook wel door gebruik te maken van elke stof die door calcineren omgezet kan worden in titaanoxide, zoals bijvoorbeeld ortho- en metatitaanzuren en titaanoxidehydroxiden. Het impregneren van een gevormd lichaam wordt zodanig uitgevoerd dat de gewichtsverhouding tussen  $\text{SO}_4$  en  $\text{TiO}_2$  tussen ongeveer 0,01 en ongeveer 0,15 en bij voorkeur tussen 0,05 en 0,10 ligt en de gewichtsverhouding tussen aardalkalimetaal en  $\text{TiO}_2$  tussen ongeveer 0,004 en ongeveer 0,20 en bij voorkeur tussen 0,02 en 0,15 ligt.

Men kan ook volgens de werkwijze der uitvinding toegepaste katalysator bereiden door uit te gaan van een mengsel dat titaanoxide, het eventueel toegevoegde bestanddeel en het aardalkalimetaalsulfaat of een mengsel van een verbinding die het sulfaatanion verschaft en een verbinding die het aardalkalimetaalkation verschaft, bevat, en dit uitgangsmengsel te onderwerpen aan een behandeling omvattende mengen, vormen, drogen en calcineren analoog aan die beschreven voor de werkwijze volgens de Franse octrooiaanvraag 8009126. In het uitgangsmengsel, komen de aard van het titaanoxide en van de verbindingen die respectievelijk het sulfaatanion en het aardalkalimetaalkation verschaffen, alsmede de gewichtsverhoudingen tussen  $\text{SO}_4$  en  $\text{TiO}_2$  enerzijds en het aardalkalimetaal en  $\text{TiO}_2$  anderzijds overeen met die welke aangegeven zijn in de voorgaande bereiding van de katalysator door impregneren van een gevormd lichaam op basis van titaanoxide. Volgens een variant van deze werkwijze gebruikt men een titaanoxide, dat verkregen is bij de ontsluiting met zwavelzuur van ilmeniet, na hydrolyse, filtreren en drogen, en sulfaat-anionen bevat in de vorm van bijvoorbeeld zwavelzuur, titanyl-sulfaat, titaansulfaat en/of basische zouten van titaan, en bevat het uitgangsmengsel dan uitsluitend dit titaanoxide, het eventueel toegevoegde bestanddeel en de verbinding die het aardalkalimetaalkation verschaft, terwijl de gewichtsverhoudingen tussen respectievelijk  $\text{SO}_4$  en  $\text{TiO}_2$  en tussen het aardalkalimetaal en  $\text{TiO}_2$  de hierboven aangegeven waarden bezitten.

Dit titaanoxide afkomstig van de ontsluiting met zwavelzuur van ilmeniet kan ook gebruikt worden bij de bereiding van de katalysator volgens de werkwijze door impregneren van een gevormd lichaam op basis van titaanoxide zoals hierboven omschreven. In dit geval, wordt het gevormde lichaam dat dit bijzondere titaanoxide bevat uitsluitend geïmpregneerd met behulp van een verbinding die het aardalkalimetaalkation verschaft. Men gaat zodanig te werk dat de gewichtsverhoudingen tussen  $\text{SO}_4$  en  $\text{TiO}_2$  enerzijds en aardalkalimetaal en  $\text{TiO}_2$  anderzijds de hierboven aangegeven waarden bezitten.

Een andere werkwijze voor de bereiding van de volgens de uitvinding gebruikte katalysator bestaat uit het sulfateren van een gevormd lichaam op basis van titaanoxide, van het eventueel toegevoegde bestanddeel en het aardalkalimetaalkation. Deze sulfatering kan uitgevoerd worden bij een temperatuur tussen 250°C en 550°C met een gas dat bij voorkeur een mengsel bevat van  $\text{SO}_2$  en lucht, terwijl de gewichtsverhoudingen  $\text{SO}_4 : \text{TiO}_2$  en aardalkalimetaal :  $\text{TiO}_2$  de hierboven aangegeven waarden bezitten. Het gesulfateerde product wordt eventueel onderworpen aan drogen, en vervolgens gecalcineerd bij een temperatuur tussen 300° en 900° en bij voorkeur tussen 350° en 800°C.

De volgens de uitvinding gebruikte katalysatoren bezitten specifieke oppervlakken, gemeten volgens de stikstofabsorptiemethode, de zogenaamde BET-methode, tussen 5 en 300 m<sup>2</sup>/g en bij voorkeur tussen 10 en 240 m<sup>2</sup>/g en totale poriënvolumina, bepaald volgens de methode van de kwikpenetratie, tussen 0,05 en 0,6 cm<sup>3</sup>/g en bij voorkeur tussen 0,1 en 0,4 cm<sup>3</sup>/g. Hun slijtweerstand bedraagt minder dan 2%.

De slijtweerstand komt overeen met de hoeveelheid stof, uitgedrukt in grammen, gevormd per 100 g korreltjes van de katalysator geplaatst op een zeef 24 van 20 cm diameter uit de reeks AFNOR X 11-501 en geschud gedurende 10 minuten met behulp van een triltoestel van het merk FENWICK REX. De slijtweerstand wordt uitgedrukt in %.

Het zure gas dat men volgens de werkwijze der uitvinding behandelt d.w.z. het gas dat  $\text{H}_2\text{S}$  bevat en eventueel een totale concentratie van ten hoogste 3 volume %  $\text{CS}_2$  en/of  $\text{COS}$ , kan een concentratie van  $\text{H}_2\text{S}$  bezitten die binnen wijde grenzen varieert. De uitvinding wordt met voordeel toegepast bij de behandeling van een zuur gas dat  $\text{H}_2\text{S}$  bevat in een concentratie van ten hoogste 15 volume % en eventueel een totale hoeveelheid van  $\text{CS}_2$  en/of  $\text{COS}$  van ten hoogste 3%, en bij voorkeur ten hoogste 1 volume %, waarbij dit zure gas meer in het bijzonder 0,01 tot 12 volume %  $\text{H}_2\text{S}$  en eventueel een totale hoeveelheid  $\text{CS}_2$  en/of  $\text{COS}$  van ten hoogste 1 volume % bevat.

Het zure gas, dat men volgens de uitvinding behandelt, kan van verschillende oorsprong zijn. In het bijzonder kan een dergelijk zuur gas een aardgas zijn, een gas afkomstig van vergassing van cokes of van zware oliën of ook wel een gas verkregen door hydrogeneren van zwavelverbindingen, die zich in een fabrieksuitstroom bevinden.

- 5 Het gas, dat vrije zuurstof bevat en voor de oxidatie van  $H_2S$  en de omzetting van eventueel aanwezig  $CS_2$  en  $COS$  in het zure gas wordt gebruikt, is in het algemeen lucht, hoewel het mogelijk is om gebruik te maken van zuivere zuurstof, met zuurstof verrijkte lucht, of ook wel van mengsels, in verschillende hoeveelheden, van zuurstof en van een ander inert gas dan stikstof.

- 10 Het zure gas en het vrije zuurstof bevattende gas kunnen afzonderlijk toegevoerd worden voor het contact met de katalysator. Ter verkrijging van een zeer homogeen gasvormig reactiemedium, verdient het aanbeveling om eerst het zure gas te mengen met het vrije zuurstof bevattende gas en het aldus verkregen mengsel in aanraking te brengen met de katalysator.

- De contacttijd van het gasvormige reactiemedium met de katalysator die aanwezig is in elke zone van de gebruikte ontzwaveling kan liggen tussen 0,5 en 10 seconden, in het bijzonder tussen 1 en 6 seconden, 15 waarbij deze waarden gedefinieerd zijn onder standaardomstandigheden van druk en temperatuur.

Zoals hierboven aangegeven, kan de katalytische ontzwaveling volgens de uitvinding uitgevoerd worden bij temperaturen tussen  $100^\circ C$  en  $600^\circ C$ , waarbij deze temperaturen bij voorkeur gelegen zijn tussen  $180^\circ C$  en  $500^\circ C$ .

- 20 Een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding, die toegepast wordt bij het ontzwellen van een zuur gas met een potentieel  $H_2S$ -gehalte (gehalte aan vrij  $H_2S$  + gehalte aan theoretisch beschikbaar  $H_2S$  uitgaande van eventueel aanwezige verbindingen  $CS_2$  en  $COS$ ) van ten hoogste 5 volume %, bestaat uit het leiden van het zure gas en het vrije zuurstof bevattende gas, bij voorkeur in de vorm van een 25 voorgevormd mengsel, in zodanige hoeveelheden dat de molaire verhouding zuurstof : potentieel  $H_2S$  waarden aanneemt van 0,35 tot 1,8, in aanraking met de katalysator ditiiaanoxide en sulfaat van een aardalkalimetaal van het voornoemde type bevat, geplaatst in één enkele reactiezone die werkt bij 25 temperaturen tussen  $180^\circ C$  en  $500^\circ C$  met een contacttijd tussen het gasvormige reactiemedium en de katalysator tussen 1 en 6 seconden.

- Als het vrije zuurstof en het zure gas bevattende gas in aanraking gebracht worden met een molaire 30 hoeveelheid R van zuurstof ten opzichte van potentieel  $H_2S$  tussen 0,35 en 0,6 en de toevoertemperaturen van deze gassen in de katalytische zone liggen tussen  $180^\circ C$  en  $350^\circ C$  zet men 70 tot 98% van het potentiële  $H_2S$  om in zwavel en  $SO_2$  met een selectiviteit aan zwavel van meer dan 90%. Voor waarden van R van 0,35 tot 0,5 en meer in het bijzonder van 0,4 en bij toevoertemperaturen van de gassen in de katalytische zone van 200 tot  $250^\circ C$  is de selectiviteit aan zwavel groter dan 98%.

- Als de verhouding R de waarde van 1,8 bereikt worden de in het zure gas aanwezige zwavel- 35 verbindingen geheel omgezet in  $SO_2$ .

Voor waarden van de verhouding R tussen 0,6 en 1,8 wordt het in het zure gas aanwezige potentiële  $H_2S$  teruggewonnen in de vorm van een mengsel van zwavel en van  $SO_2$  met een omzetting van het  $H_2S$  van meer dan 90%, terwijl de selectiviteit aan  $SO_2$  toeneemt vanaf 40% tot 100%, als de verhouding R de waarden 1 tot 1,8 aanneemt.

- 40 Indien nodig, wordt de uitstroom uit de katalytische reactie zone onderworpen aan een aanvullende zuiveringsbehandeling na afscheiding van zwavel die de uitstroom eventueel bevat.

Een andere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding die toegepast wordt bij het ontzwellen van een zuur gas met een potentieel  $H_2S$ -gehalte van meer dan ongeveer 5 volume %, bestaat uit:

- 45 – leiden van het genoemde zure gas in een reeks katalytische zones in serie, omvattende een katalytische beginzone en een katalytische eindzone eventueel gescheiden door één of meerdere katalytische tussenliggende zones, waarbij elk van deze katalytische zones een katalysator bevat omvattende titaanoxide en het sulfaat van een aardalkalimetaal van het hierboven omschreven type,

- eveneens inspuiten in elk van deze zones, bij voorkeur gemengd met het zure gas van een hoeveelheid 50 vrije zuurstof bevattend gas zodanig dat de hoeveelheid zuurstof die in elk van de katalytische begin- en tussenliggende zones 0,7 tot 1,2 maal en bij voorkeur 0,8 tot 1 maal de hoeveelheid is welke theoretisch nodig is voor het in zwavel omzetten van een hoeveelheid potentieel  $H_2S$  die overeenkomt met 3 tot 5 volume % van het zure gas,

- instellen van de temperaturen van het gas dat in elk van de katalytische zones binnenkomt op waarden 55 van  $180^\circ C$  tot  $350^\circ C$  en bij voorkeur van 200 tot  $250^\circ C$ ,
- handhaven in elke zone van een contacttijd tussen reactiegassen en katalysator tussen 1 en 6 seconden,
- behandelen van de uit elke begin- en tussenliggende katalytische zone afkomstige gasvormige uitstroom

om daaruit door condensatie aanwezige zwavel af te scheiden en leiden van de van zwavel bevrijde uitstroom naar de toevoer van de volgende zone,

– instellen van de molaire verhouding  $O_2$  : potentieel  $H_2S$  bij de toevoer van de katalytische eindzone op een waarde van 0,35 tot 1,8 en, indien nodig, de uitstroom van deze zone te behandelen om hieruit door condensatie de zwavel af te scheiden die deze kan bevatten, terwijl het aantal tussenliggende katalytische zones zodanig is dat bij de toevoer van de katalytische eindzone het zure gas ten hoogste 5 volume % potentieel  $H_2S$  bevat.

Desgewenst kan de uitstroom uit de katalytische eindzone onderworpen worden aan een aanvullende zuiveringsbehandeling, na afscheiding van de zwavel die deze eventueel bevat, waarbij deze behandeling afhangt van de aard van de in de uitstroom aanwezige gasvormige zwavelbestanddelen.

Door wijziging van de waarde van de verhouding R van zuurstof tot potentieel  $H_2S$  bij de toevoer van de katalytische eindzone kan de uitstroom uit deze zone na afscheiding van het zwavel die de uitstroom eventueel bevat,  $H_2S$  (R van 0,35 tot 0,5) of  $SO_2$  (R van 1,7 tot 1,8) als enkele zwavelverbinding bevatten of ook  $H_2S$  en  $SO_2$  in variërende hoeveelheden (tussenliggende waarden van R).

In de katalytische begin- en tussenliggende zones is de selectiviteit van de oxidatie van  $H_2S$  tot zwavel groter dan 90% en overschrijdt zelfs 98% onder de hierboven genoemde voorkeursmogelijkheden voor de hoeveelheid zuurstof (R van 0,35 tot 0,5) en de temperatuur van het gas bij de toevoer van elk van deze zones.

De eventuele aanvullende zuiveringsbehandeling die gebruikt wordt in elk van de twee bijzondere hierbovengenoemde uitvoeringsvormen van de werkwijze volgens de uitvinding hangt af van de aard of van de gasvormige zwavelbestanddelen die aanwezig zijn in de uitstroom afkomstig uit de enkele katalytische zone of de katalytische eindzone.

Als de uitstroom uitsluitend  $H_2S$  als gasvormig zwavelhoudend bestanddeel bevat kan men een werkwijze gebruiken waarbij men het gas wast met een regenereerbare amineoplossing, bijvoorbeeld methyldiëthanolamine, of ook wel deze uitstroom verbranden als het gehalte aan  $H_2S$  niet te hoog is. Voor een uitstroom die als enig gasvormig zwavelhoudend bestanddeel  $SO_2$  bevat in een hoeveelheid die terugwinnen rechtvaardigt, kan men een werkwijze gebruiken voor het absorberen op alkalisch gemaakt aluminiumoxide of op mangaanoxide. Als de uitstroom tegelijkertijd  $H_2S$  en  $SO_2$  bevat, kan men, door inwerking op de verhouding R, de molaire verhouding  $H_2S$  :  $SO_2$  van deze uitstroom regelen op een waarde van ongeveer 2 : 1 en als aanvullende zuiveringsbehandeling een regeneratieve werkwijze toepassen waarbij men gebruik maakt van de reactie van vorming van zwavel tussen  $H_2S$  en  $SO_2$  uitgevoerd bij temperaturen tussen 80°C en 160°C, bij aanraking van een bekende Claus katalysator, zoals aluminiumoxide of titaanoxide, of ook wel als het totale gehalte aan HS en  $SO_2$  van de uitstroom te gering is, deze uitstroom direct verbranden.

Bij het ontwavelen van een zuur gas met een gehalte aan potentieel  $H_2S$  van meer dan ongeveer 5 volume % waarbij de uitstroom uit de katalytische eindzone  $H_2S$  en  $SO_2$  bevat in een molaire verhouding  $H_2S$  :  $SO_2$  van ongeveer 2:1 en deze uitstroom onderworpen wordt aan een aanvullende zuiveringsbehandeling bestaande uit een regeneratieve werkwijze, waarbij men de vormingsreactie van zwavel uit  $H_2S$  en  $SO_2$  toepast uitgevoerd bij temperaturen tussen 80°C en 160°C in aanraking met een bekende Claus-katalysator op basis van aluminiumoxide, verdient het aanbeveling, om eventuele toevoer van zuurstof te voorkomen bij het in aanraking komen met de Claus-katalysator, wat kan leiden tot sulfatering van de katalysator, die ten minste de laatste achtste, bij voorkeur de helft, en bij voorkeur de totale hoeveelheid van de in de katalytische eindoxidatiezone gebruikte katalysator bestaat uit de katalysator gevormd uit een drager bevattende een overwegende gewichtshoeveelheid aluminiumoxide en bij voorkeur uitsluitend bestaande uit aluminiumoxide, waarop ten minste een verbinding afgezet wordt van een metaal gekozen uit Fe, Co, Ni, Cu en Zn, en in het bijzonder van ijzersulfaat, waarbij deze drager met voordeel een specifiek oppervlak bezit tussen 30 en 300 m<sup>2</sup>/g en bij voorkeur tussen 50 en 120 m<sup>2</sup>/g, terwijl de katalysator een hoeveelheid metaalverbinding bevat overeenkomende met een totale hoeveelheid metaal van 0,5 tot 10% en bij voorkeur 2 tot 6 gew.% van de gecalcineerde katalysator.

Volgens deze uitvoeringsvorm, bestaat de werkwijze volgens de uitvinding voor het ontwavelen van een zuur gas met een gehalte aan potentieel  $H_2S$  van meer dan ongeveer 5 volume % uit:

– leiden van het zure gas in een reeks katalytische zones in serie omvattende een katalytische beginzone en een katalytische eindzone eventueel gescheiden door één of meer tussenliggende katalytische zones, waarbij elk van deze katalytische begin- en tussenliggende zones een katalysator bevatten omvattende titaanoxide en het sulfaat van een aardalkalimetaal van het hierboven omschreven type, terwijl ten minste de laatste achtste, met voordeel de helft en bij voorkeur de totale, hoeveelheid van de in de katalytische eindzone gebruikte katalysator bestaat uit een katalysator gevormd door een drager bevattende een zeer

- grote hoeveelheid aluminiumoxide en bij voorkeur uitsluitend bestaat uit aluminiumoxide waarop ten minste een verbinding afgezet is van een metaal gekozen uit Fe, Co, Ni, Cu en Zn en in het bijzonder ijzersulfaat, waarbij deze drager met voordeel een specifiek oppervlak bezit van 30 tot 300 m<sup>2</sup>/g en bij voorkeur van 50 tot 120 m<sup>2</sup>/g en de katalysator een hoeveelheid metaalverbinding bevat overeenkomende met een totale
- 5 hoeveelheid metaal van 0,5 tot 10% en bij voorkeur 2 tot 6 gew.% van de gecalcineerde katalysator, waarbij het eventuele aanvullende deel van de katalysator in de katalytische eindzone bestaat uit katalysator op basis van titaanoxide en aardalkalimetaalsulfaat,
- eveneens inleiden in elk van de genoemde katalytische zones, bij voorkeur vermengd met het zure gas, van een hoeveelheid vrije zuurstof bevattend gas zodanig dat de hoeveelheid zuurstof die in elk van de
  - 10 katalytische begin- en tussenliggende zones binnenstroomt overeenkomt met 0,7 tot 1,2 maal en bij voorkeur ongeveer 0,8 tot 1 maal van de hoeveelheid die theoretisch nodig is voor het in zwavel omzetten van een hoeveelheid potentieel H<sub>2</sub>S overeenkomende met 3 tot 5 volume % van het zure gas,
  - instellen van de temperaturen van de gassen die in elk van de katalytische zone stromen op waarden van 180 tot 350°C en bij voorkeur 200 tot 250°C,
  - 15 – handhaven in elke zone van een contacttijd tussen reactiegassen en katalysator van 1 tot 6 seconden,
  - behandelen van de gasvormige uitstroom uit elke katalytische begin- en tussenliggende zone om hieruit de aanwezige zwavel af te scheiden door condensatie en de van zwavel bevrijde uitstroom te leiden naar de toevoer van de volgende katalytische zone,
  - instellen van de molaire verhouding O<sub>2</sub> : potentieel H<sub>2</sub>S bij de toevoer van de katalytische eindzone voor
  - 20 het verkrijgen van een uitstroom die H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> bevat in een molaire verhouding H<sub>2</sub>S : SO<sub>2</sub> van ongeveer 2 : 1, en daarna
  - onderwerpen van de gasvormige uitstroom uit de katalytische eindzone na afscheiden van aanwezige zwavel, aan een regeneratieve zuiveringsbehandeling onder toepassing van de zwavelvormingsreactie tussen H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> bij contact met een bekende Claus-katalysator op basis van aluminiumoxide bij
  - 25 temperaturen tussen 80°C en 160°C, waarbij de katalysator, wanneer deze beladen is met zwavel geregenereerd wordt door spoelen met behulp van een gas dat vrij is van vrije zuurstof bij een temperatuur tussen 200 en 400°C.

De uitvinding wordt toegelicht door de volgende voorbeelden.

### 30 Voorbeeld I

Men onderwierp een zuur gas met de volgende samenstelling in volume % aan katalytische ontwaveling.

|                  |     |
|------------------|-----|
| H <sub>2</sub> S | 2%  |
| H <sub>2</sub> O | 7%  |
| CO <sub>2</sub>  | 91% |

35

Hiertoe werkte men in een katalytische reactor met vast bed die 1,1 m<sup>3</sup> katalysator bevatte, waarbij de reactor enerzijds voorzien was van een toevoerleiding voor gassen, die een aftakking bezat voor het inspuiten van vrije zuurstof bevattend gas en waarop tussen de aftakking en de reactortoevoer een indirecte warmtewisselaar aangebracht was die werkte als herverhitter, en anderzijds van een gasafvoerleiding die de

40 voortzetting vormde van de reactorafvoer en waarop een met stoom gekoelde zwavelcondensor bevestigd was. De doorvoer van de gassen van de toevoer naar de afvoer van de reactor geschiedde door het katalytisch bed.

De gebruikte katalysator bestond uit een product gevormd uit titaanoxide en calciumsulfaat dat de hiernavolgende eigenschappen bezat:

|                                        |                         |
|----------------------------------------|-------------------------|
| 45 Gewichtspercentage TiO <sub>2</sub> | 89,8%                   |
| Gewichtspercentage CaSO <sub>4</sub>   | 10,2%                   |
| Specifiek oppervlak                    | 146 m <sup>2</sup> /g   |
| Totaal poriënvolume                    | 0,35 cm <sup>3</sup> /g |
| Slijtweerstand                         | 0,4%                    |

50

Deze katalysator werd als volgt bereid.

Aan een suspensie van titaanoxide, verkregen na hydrolyse en filtratie bij de bekende werkwijze voor het ontsluiten met zwavelzuur van ilmeniet, die sulfaat-anionen bevatte in een zodanige hoeveelheid dat de gewichtsverhouding SO<sub>4</sub> : TiO<sub>2</sub> gelijk was aan 0,08 voegde men calciumnitraat toe om alle sulfaten te laten

55 reageren, waarbij de gewichtsverhouding Ca : TiO<sub>2</sub> gelijk was aan 0,033. De suspensie werd vervolgens 1 uur gedroogd bij 150°C.

Het verkregen poeder werd 2 uren gemengd met water in gewichtshoeveelheden overeenkomende met

64 delen poeder en 36 delen water. Het verkregen mengsel werd vervolgens geëxtrudeerd door een extrusiekop van 4 mm diameter, en de gevormde extrudaten werden 4 uren gedroogd bij 110°C en vervolgens 2 uren gecalcineerd bij 400°C.

De katalytische ontzwaveling van het genoemde gas werd als volgt uitgevoerd.

- 5 Het zure gas, ingeleid in de gastoevoerleiding met een debiet van 1000 Nm<sup>3</sup>/h en een temperatuur van 40°C, ontving, via het aftakstuk, een toevoeging van lucht overeenkomende met een debiet van 40 Nm<sup>3</sup>/h waarbij deze lucht ingespoten werd bij kamertemperatuur. Het mengsel van zuur gas en lucht, waarin de molaire verhouding O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S gelijk was aan 0,4, werd gebracht op een temperatuur van 200°C, door doorleiden door de herverhitter, en vervolgens bij deze temperatuur in de reactor ingespoten. De contacttijd
- 10 van het mengsel met de in de reactor aanwezige katalysator bedroeg 4 seconden wat overeenkomt met een VVH van 900 h<sup>-1</sup>. De gasvormige uitstroom die de reactor verliet via de afvoerleiding bevatte geen vrije zuurstof meer en bevat een temperatuur van 273°C. Deze uitstroom werd afgekoeld tot 170°C in de condensor om hieruit de hierin aanwezige zwavel af te scheiden. De gassen afkomstig uit de condensor bevatten H<sub>2</sub>S als enige zwavelverbinding in een concentratie van 0,4 volume %.
- 15 Men verkreeg op deze wijze een omzetting van H<sub>2</sub>S van 80,5% met een selectiviteit aan zwavel van 100%.

Ter vergelijking werd deze proef herhaald onder dezelfde omstandigheden echter onder toepassing van een katalysator op basis van titaanoxide die geen, zoals hierboven aangegeven bereide, calciumverbinding bevatte door weglaten van de toevoeging van het calciumzout aan de titaanoxidesuspensie.

- 20 Men verkreeg een H<sub>2</sub>S-omzetting van slechts 35% met een zwavelselectiviteit van 95%.

#### Voorbeeld II

Men onderwierp een zuur gas met de volgende samenstelling in volume % aan een katalytische ontzwaveling:

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 25 H <sub>2</sub> | 9%  |
| H <sub>2</sub> O  | 7%  |
| CO <sub>2</sub>   | 84% |

- Men werkte in een installatie gevormd uit 3 in serie geplaatste reactoren, namelijk een beginreactor, een
- 30 tussenliggende reactor en een eindreactor die elk 1,1 m<sup>3</sup> van de in voorbeeld I gebruikte katalysator bevatten. Deze reactoren waren analoog aan die omschreven in voorbeeld I en omvatten derhalve, elk, enerzijds een gastoevoerleiding voorzien van een aftakking voor het inspuiten van vrije zuurstof bevattend gas en een herverhitter gelegen tussen deze aftakking en de toevoer van de reactor, en anderzijds een afvoerleiding voor gassen die een voortzetting vormde van de afvoer van de reactor en waarop een met
- 35 stoom gekoelde zwavelcondensor aangebracht was. De afvoer voor de gassen van de zwavelcondensor verbonden met elk van de begin- en tussenliggende reactoren, was verbonden met de toevoerleiding van de gassen van de reactor volgend in de serie stroomopwaarts van de op de leiding aangebrachte aftakking.

De katalytische ontzwaveling van het in het begin van het onderhavige voorbeeld omschreven zure gas werd als volgt uitgevoerd.

- 40 Het zure gas toegevoerd via een toevoerleiding voor de gassen van de beginreactor met een debiet van 1000 Nm<sup>3</sup>/h en een temperatuur van 40°C, ontving, via de aftakking van de leiding, een toevoeging van lucht ingespoten bij kamertemperatuur met een debiet van 75 Nm<sup>3</sup>/h van het zure gas van 3 volume %. Het mengsel van zuur gas en lucht, waarin de molaire verhouding O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S gelijk was aan 0,17, werd gebracht op een temperatuur van 200°C door leiden door de herverhitter verbonden met de beginreactor en
- 45 vervolgens bij deze temperatuur in de genoemde reactor ingespoten. De contacttijd van het mengsel met de in de beginreactor aanwezige katalysator bedroeg 4 seconden wat overeenkomt met een VVH van 900 h<sup>-1</sup>. De gasvormige uitstroom die de beginreactor verliet via de afvoerleiding van deze reactor bevatte geen vrije zuurstof meer en bezat een temperatuur van 333°C. Deze uitstroom werd afgekoeld tot 175°C in de condensor verbonden met de beginreactor om de aanwezige zwavel af te scheiden. De deze condensor
- 50 verlatende gassen die een temperatuur bezaten van 175°C en een H<sub>2</sub>S-gehalte van 5,6 volume %, werden vermengd met 75 Nm<sup>3</sup>/h toegevoegde lucht bij kamertemperatuur, via de aftakking aangebracht in de toevoerleiding voor de gassen van de tussenliggende reactor. Deze nieuwe hoeveelheid lucht kwam ook overeen met de theoretische hoeveelheid nodig is voor het oxideren tot zwavel van een hoeveelheid H<sub>2</sub>S overeenkomende met 3 volume % van het gas. Het verkregen gasmengsel, waarin de molaire verhouding
- 55 O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S 0,27 bedroeg, werd herverhit op 200°C, door leiden door de herverhitter die verbonden was met de tussenliggende reactor, alvorens het gasmengsel bij deze temperatuur in de tussenliggende reactor te spuiten. De contacttijd van dit mengsel met de in de tussenliggende reactor aanwezige katalysator bedroeg

- eveneens 4 seconden (VVH van  $900 \text{ h}^{-1}$ ). De gasvormige uitstroom die de tussenliggende reactor verliet via de afvoerleiding voor de gassen van deze reactor, bevatte geen vrije zuurstof meer en bezat een temperatuur van  $335^\circ\text{C}$  en een  $\text{H}_2\text{S}$ -gehalte van 2,40 volume %. Deze uitstroom werd afgekoeld op  $175^\circ\text{C}$  in de condensor verbonden met de tussenliggende reactor om de daarin aanwezige zwavel af te scheiden. Aan de uit de condensor afkomstige gassen werd, via de aftakking van de toevoerleiding voor de gassen van de eindreactor, een hoeveelheid lucht toegevoerd bij kamertemperatuur en zodanig dat de molaire verhouding  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$  in het aldus gevormde gasmengsel een waarde bezat van 0,4. Dit gasmengsel werd gebracht op een temperatuur van  $200^\circ\text{C}$  door doorleiden door een herverhitter verbonden met de eindreactor en vervolgens bij deze temperatuur in de reactor ingespoten. De contacttijd van het mengsel met de katalysator
- aanwezig in de eindreactor bedroeg eveneens 4 seconden (VVH  $900 \text{ h}^{-1}$ ). De gasvormige uitstroom uit de eindreactor bevatte geen vrije zuurstof meer en bezat een temperatuur van  $295^\circ\text{C}$ . Deze uitstroom werd afgekoeld tot  $175^\circ\text{C}$  in de condensor verbonden met de eindreactor om de aanwezige zwavel eruit af te scheiden. Bij de afvoer van de condensor kreeg men een gas dat  $\text{H}_2\text{S}$  als enige zwavelhoudende verbinding bevatte in een concentratie van slechts 0,46 volume %.
- De totale omzetting van het  $\text{H}_2\text{S}$  bedroeg 94%, waarbij dit omgezette  $\text{H}_2\text{S}$  volledig teruggewonnen werd in de vorm van zwavel (selectiviteit aan zwavel 100%).

### Voorbeeld III

- Men onderwierp een zuur gas met de hierna aangegeven samenstelling in volume % aan een katalytische ontzwaveling:
- |                      |        |
|----------------------|--------|
| $\text{H}_2\text{S}$ | 1,2%   |
| $\text{COS}$         | 0,5%   |
| $\text{CS}_2$        | 0,15%  |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 7%     |
| $\text{CO}_2$        | 91,15% |

Men werkte in een inrichting analoog aan de inrichting beschreven in voorbeeld I die hetzelfde volume katalysator bevatte.

- De gebruikte katalysator werd gevormd uit titaanoxide en bariumsulfaat en bezat de volgende eigenschappen:
- |                                     |                              |
|-------------------------------------|------------------------------|
| Gewichtsperscentage $\text{TiO}_2$  | 84%                          |
| Gewichtsperscentage $\text{BaSO}_4$ | 16%                          |
| Specifiek oppervlak                 | $107 \text{ m}^2/\text{g}$   |
| Totaal poriën volume                | $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ |
| Slijtweerstand                      | 0,2%                         |

Deze katalysator werd als volgt bereid.

- Een suspensie van titaanoxide verkregen na hydrolyse en filtreren bij de bekende werkwijze voor het ontsluiten met zwavelzuur van ilmeniet, werd gedroogd bij  $180^\circ\text{C}$  gedurende 1 uur, waarbij de gewichtsverhouding  $\text{SO}_4 : \text{TiO}_2$  0,08 bedroeg.

- Men mengde het verkregen poeder 2,5 uren in tegenwoordigheid van water en bariumnitraat onder toepassing, uitgedrukt in gewichtsperscentages, betrokken op het totaal van de 3 bestanddelen, van 64% titaanoxidepoeder, 8% bariumnitraat en 28% water. De gewichtsverhouding  $\text{Ba} : \text{TiO}_2$  was hierbij 0,113. Het verkregen mengsel werd geëxtrudeerd door een extrusiemondstuk van 5 mm diameter en de gevormde extrudaten werden 4 uren gedroogd bij  $110^\circ\text{C}$  en vervolgens 1 uur gecalcineerd bij  $500^\circ\text{C}$ .

De katalytische ontzwaveling van het in het onderhavige voorbeeld omschreven zure gas werd als volgt uitgevoerd.

- Het zure gas, toegevoerd via de gastoevoerleiding met een debiet van  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  en een temperatuur van  $35^\circ\text{C}$  ontving, via de aftakking op de genoemde leiding, een toevoeging van bij kamertemperatuur ingespoten lucht met een debiet van  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Het mengsel van zuur gas en lucht, waarin de molaire verhouding  $\text{O}_2 : (\text{potentieel } \text{H}_2\text{S})$  0,5 bedroeg, werd door doorleiden door de herverhitter op een temperatuur van  $2000^\circ\text{C}$  gebracht en vervolgens bij een temperatuur in de reactor geleid. De contacttijd van het mengsel met de in de reactor aanwezige katalysator bedroeg 4 seconden (VVH  $900 \text{ h}^{-1}$ ). De gasvormige uitstroom die de reactor verliet via de gasafvoerleiding bevatte geen vrije zuurstof meer en had een temperatuur van  $298^\circ\text{C}$ . Deze uitstroom werd afgekoeld tot  $170^\circ\text{C}$  in de condensor om hierin aanwezige zwavel af te scheiden. De gassen uit de condensor bevatten niet meer dan 0,21 volume % potentieel  $\text{H}_2\text{S}$ . Men verkreeg



een omzetting van potentieel  $\text{H}_2\text{S}$  van 89% met een selectiviteit aan zwavel van 99%.

Ter vergelijking werd deze proef herhaald onder dezelfde omstandigheden onder toepassing van een katalysator op basis van titaanoxide die geen zoals hierboven omschreven bereid barium bevatte, door geen toevoegen van bariumzout bij het mengen van het titaanoxidepoeder met water.

- 5 Men verkreeg een omzetting van potentieel  $\text{H}_2\text{S}$  van slechts 28% met een selectiviteit aan zwavel 94%.

#### Voorbeeld IV

Men onderwierp een zuur gas met de volgende samenstelling in volume % van een katalytische ontzwaveling:

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 10 $\text{H}_2\text{S}$ | 9%  |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 7%  |
| $\text{CO}_2$           | 84% |

- 15 Men werkte in een installatie omvattende 3 in serie geplaatste katalytische oxidatiereactoren, namelijk een beginreactor, een tussenliggende reactor en een eindreactor, waarbij de reeks van reactoren gevolgd werd door een aanvullend zuiveringssysteem omvattende 2 parallel geplaatste katalytische omzetters.

- De katalytische reactoren waren dezelfde als gebruikt in voorbeeld I en omvatten derhalve, elk, een toevoer en een afvoer gescheiden door een katalytisch bed, gastoevoerleiding verbonden met de toevoer van de reactor, waarbij deze leiding voorzien was van een aftakking voor het inspuiten van vrije zuurstof  
20 bevattend gas en van een herverhitter gelegen tussen deze aftakking en de toevoer van de reactor, en een gasafvoerleiding die het verlengde vormde van de afvoer van de reactor en waarop een met stoom gekoelde zwavelcondensor aangebracht was. De afvoer voor de gassen en de zwavelcondensor verbonden met elk van de katalytische begin- en tussenliggende reactoren was verbonden met de gastoevoerleiding aangebracht op de katalytische reactor volgend in de reeks, stroomopwaarts van de op de desbetreffende  
25 leiding aangebrachte aftakking. De katalytische begin- en tussenliggende reactoren bevatten elk  $1,1 \text{ m}^3$  van de in voorbeeld I gebruikte katalysator, terwijl de katalytische eindreactor  $1,1 \text{ m}^3$  van een katalysator bevatte bestaande uit bolletjes van 4 tot 6 diameter, van een aluminiumoxide met een specifiek oppervlak van  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  geïmpregneerd met ijzersulfaat en met een ijzergehalte van 4 gew.%.  
30 Elk van de 2 katalytische omzetters van het aanvullende zuiveringssysteem bevatte een katalytisch bed bestaande uit  $2,5 \text{ m}^3$  bolletjes van 4 tot 6 diameter, van een aluminiumoxide met een specifiek oppervlak van  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  en bezat een toevoer en een afvoer voor het te behandelen gas en anderzijds een toevoer en een afvoer voor een regeneratiegas, waarbij de toevoeren van de omzetters gescheiden waren van de overeenkomstige afvoeren door het katalytisch bed. De toevoeren voor het te behandelen gas op de omzetters waren, door middel van afsluiters, verbonden met een toevoerleiding voor het te behandelen gas,  
35 die verbonden was met de afvoer van de zwavelcondensor verbonden met de katalytische eindreactor en vormde de toevoerleiding voor het aanvullende zuiveringssysteem, terwijl de afvoeren voor de te behandelen gassen op de omzetters via afsluiters verbonden waren met een afvoerleiding voor te behandelen gas bestaande uit de afvoerleiding van het aanvullende zuiveringssysteem. De afvoeren voor het regeneratiegas aangebracht op de omzetters waren door middel van afsluiters verbonden met de toevoer van een  
40 regeneratiegas kringloop omvattende, een serie met de kringloop vanaf de genoemde toevoeren, een met stoomgekoelde zwavelcondensor, een blaasinrichting en een herverhitter, waarbij de afvoer van de herverhitter door afsluiters verbonden was met de toevoeren voor het regeneratiegas op de omzetters. De afsluiters aangebracht bij de toevoeren en afvoeren van de omzetters werden cyclisch geopend en gesloten om door een van de omzetters het uit de met de katalytische reactor verbonden zwavelcondensor  
45 afkomstige gas te leiden, terwijl door de andere omzetter het hete regeneratiegas geleid werd afkomstig van de herverhitter en stromend naar de zwavelcondensor van het regeneratiesysteem.

De katalytische ontzwaveling van het in het begin van het voorbeeld genoemde zure gas werd als volgt uitgevoerd.

- 50 Het via de gastoevoerleiding van de katalytische beginreactor toegevoerde zure gas met een debiet van  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  en een temperatuur van  $40^\circ\text{C}$  ontving via de aftakking van de leiding, een toevoeging van lucht ingespoten bij omgevingstemperatuur met een debiet van  $75 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

- Deze hoeveelheid lucht kwam overeen met de theoretische hoeveelheid die nodig was voor het oxideren tot zwavel van een hoeveelheid  $\text{H}_2\text{S}$  in het zure gas van 3 volume %. Het mengsel van zuur gas en lucht, waarin de molaire verhouding  $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$  0,17 bedroeg, werd gebracht op een temperatuur van  $200^\circ\text{C}$  door  
55 doorleiden door de herverhitter verbonden met de katalytische beginreactor en vervolgens ingespoten in deze reactor bij deze temperatuur. De contacttijd van het mengsel met de katalysator die aanwezig is in de katalytische beginreactor bedroeg 4 seconden, wat overeenkwam met een VVH van  $990 \text{ h}^{-1}$ . De gasvormige

- uitstroom die de katalytische beginreactor verliet via de afvoerleiding van de reactor bevatte geen vrije zuurstof meer en bezat een temperatuur van 333°C. Deze uitstroom werd afgekoeld tot 175°C in de condensor verbonden met de katalytische beginreactor voor afscheiden van aanwezige zwavel. De gassen die de condensor verlieten, met een temperatuur van 175°C en een H<sub>2</sub>S-gehalte van 5,6 volume %, werden
- 5 vermengd met 75 Nm<sup>3</sup>/h toegevoegde lucht bij omgevingstemperatuur, via de aftakking aangebracht op de toevoerleiding voor de gassen van de katalytische tussenliggende reactor. Deze nieuwe hoeveelheid lucht kwam ook overeen met de theoretische hoeveelheid die nodig was voor het tot zwavel oxideren van een hoeveelheid H<sub>2</sub>S overeenkomende met 3 volume % gas. Het verkregen gasvormige mengsel, waarin de molaire verhouding O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S 0,27 bedroeg, werd verwarmd tot 200°C, via doorleiden door de
- 10 verbonden met de katalytische tussenliggende reactor, alvorens bij deze temperatuur in de tussenliggende reactor te worden gespoten. De contacttijd van dit mengsel met de katalysator die aanwezig was in de katalytische tussenliggende reactor bedroeg eveneens 4 seconden (VVH 900 h<sup>-1</sup>). De gasvormige uitstroom die de katalytische tussenliggende reactor verliet via de gasafvoerleiding van de reactor bevatte geen vrije zuurstof meer en bezat een temperatuur van 335°C en een H<sub>2</sub>S-gehalte van 2,40 volume %.
- 15 Deze uitstroom werd afgekoeld tot 175°C in de met de katalytische tussenliggende reactor verbonden condensor om aanwezige zwavel af te scheiden. De uit de condensor afkomstige gassen werden, via de aftakking van de gastoevoerleiding van de katalytische eindreactor, gemengd met een hoeveelheid lucht toegevoegd bij omgevingstemperatuur en zodanig dat de molaire verhouding O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>S in het aldus gevormde gasmengsel een waarde bezat van 0,5. Dit gasmengsel werd gebracht op een temperatuur van
- 20 200°C via doorleiden door de verwarmder verbonden met de katalytische eindreactor, en vervolgens bij deze temperatuur in de genoemde reactor gespoten.
- De contacttijd van het gasmengsel met de katalysator op basis van aluminiumoxide die aanwezig was in de katalytische eindreactor bedroeg 4 seconden (VVH 900 h<sup>-1</sup>). De gasvormige uitstroom uit de katalytische eindreactor bevatte geen vrije zuurstof meer en bezat een temperatuur van 300°C.
- 25 Deze uitstroom werd afgekoeld tot 135°C in de condensor verbonden met de katalytische eindreactor om de hierin aanwezige zwavel af te scheiden.
- De gasvormige uitstroom afkomstig uit de condensor, die H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> als enige zwavelhoudende verbindingen bevatte en molaire hoeveelheden van ongeveer 2:1 (0,77% H<sub>2</sub>S en 0,38% SO<sub>2</sub> uitgedrukt in volumedelen), werd bij een temperatuur van 135°C ingespoten in één van de twee omzetters van het
- 30 aanvullende zuiveringssysteem, die in de zuiveringsfase werkte, terwijl de andere in de regeneratiefase verkeerde. De contacttijd van deze gasvormige uitstroom met het aluminiumoxide aanwezig in de omzetter in de zuiveringsfase bedroeg 8 seconden (VVH 400 h<sup>-1</sup>) en tijdens dit contact reageerde het H<sub>2</sub>S met het SO<sub>2</sub> voor het vormen van zwavel dat zich afzette op het aluminiumoxide. Tijdens deze periode werd de in regeneratiefase verkerende omzetter gespoeld met stikstof, afkomstig uit de verwarmder van de regeneratie-
- 35 gaskringloop met een temperatuur van 300°C om de op de katalysator afgezette zwavel te verwijderen en deze te regenereren, en de genoemde omzetter verlatende, met zwaveldamp beladen stikstofstroom werd afgekoeld tot 175°C door leiden door de zwavelcondensor van de regeneratiekringloop om de zwavel te condenseren, terwijl de van zwavel bevrijde stikstofstroom teruggevoerd werd via de blaasinrichting naar de verwarmder om de temperatuur van de stroom op 300°C te brengen, naar de toevoer van de omzetter in de
- 40 regeneratiefase.
- De gezuiverde gasvormige uitstroom die de reactor in de zuiveringsfase verliet en afgevoerd werd via de afvoerleiding van het aanvullende zuiveringssysteem bezat een temperatuur van 140°C en bevatte slechts een totaal gehalte aan H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> van 0,092 volume %.
- De totale omzetting van H<sub>2</sub>S bedroeg derhalve 99%, dit omgezette H<sub>2</sub>S werd geheel teruggewonnen in
- 45 de vorm van zwavel.

## Conclusies

- 50 1. Werkwijze voor het katalytisch ontzwavelen van een zuur gas dat H<sub>2</sub>S en eventueel een totale hoeveelheid van ten hoogste 3 vol.% CS<sub>2</sub> en/of COS bevat, door de zwavel in deze verbindingen in de vorm van elementaire zwavel terug te winnen, waarbij met het zure gas, gemengd met een geregelde hoeveelheid van een gas dat vrije zuurstof bevat, bij temperaturen tussen 100 en 600°C in aanraking brengt met een katalysator op basis van titaanoxide, met het kenmerk, dat de katalysator tevens een sulfaat van een
- 55 aardalkalimetaal gekozen uit de groep van calcium, strontium, barium en magnesium, bevat, en het zure gas, waarvan wordt uitgegaan, geen SO<sub>2</sub> bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het aardalkalimetaalsulfaat calciumsulfaat is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de katalysator 80 tot 99 gew.% titaandioxide en 20 tot 1 gew.% aardalkalimetaalsulfaat, betrokken op de gecalcineerde katalysator, bevat.