

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 13892

(54)

Procédé d'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique par contact catalytique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 01 B 17/78.

(22)

Date de dépôt..... 16 juillet 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 17 juillet 1980, n° 169.766.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 22-1-1982.

(71)

Déposant : DAVY McKEE CORP., société constituée sous les lois de l'Etat de Delaware,
résidant aux EUA.

(72)

Invention de : William R. Parish, Norman E. Nicholson et John Scarlett.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet William J. Rezac,
49, av. Franklin-D.-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé catalytique permettant de transformer l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique.

De nombreux procédés ont été mis au point pour la production de l'acide sulfurique, dont la quasi totalité mettent en jeu la suite d'opérations qui consiste à oxyder une charge contenant du soufre pour former un courant gazeux contenant de l'anhydride sulfureux, à oxyder catalytiquement l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, et à absorber l'anhydride sulfurique dans de l'acide sulfurique concentré pour former de l'acide sulfurique plus concentré. Le courant d'alimentation contenant du soufre qui est destiné à la combustion peut comprendre du soufre élémentaire, de l'acide sulphydrique, des pyrites ou d'autres sulfures, ou encore des boues acides provenant du raffinage du pétrole. Le soufre élémentaire est la matière première préférée pour la plupart des installations industrielles à grande échelle. L'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique se fait généralement en présence d'un catalyseur du type vanadium ou platine, mais d'autres matériaux catalytiques connus dans la technique peuvent également être utilisés dans les cas appropriés. La réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique est fortement exothermique. Par conséquent, afin d'éviter un chauffage excessif du catalyseur, on mène généralement la réaction dans un certain nombre d'étages de transformation partielle, en refroidissant le courant gazeux entre les étages. On fait absorber l'anhydride sulfurique résultant par de l'acide sulfurique concentré, pour former de l'acide sulfurique plus concentré.

Ainsi qu'on l'a mentionné, on utilise généralement des catalyseurs contenant du vanadium ou du platine pour l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. Jusqu'à présent, dans les opérations commerciales de production d'acide sulfurique, ces catalyseurs étaient utilisés sous forme de particules, c'est-à-dire sous la forme d'un grand nombre de particules discrètes de matière contenant le catalyseur, et étaient disposés en lits compacts permettant

aux gaz qui contiennent l'anhydride sulfureux de les traverser. Avec l'utilisation de tels lits de matière contenant le catalyseur, la pratique générale consistait à mettre en oeuvre la partie oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux du
5 procédé de fabrication de l'acide sulfurique à une vitesse superficielle de gaz comprise entre 24 et 30 m/mn environ, qui nécessite de grands convertisseurs et, par suite, une longue tuyauterie pour acheminer le gaz entre les convertisseurs et le reste du matériel, par exemple les
10 échangeurs de chaleur placés au niveau du sol ou tout près de celui-ci. En conséquence, les frais de construction d'une installation de production d'acide sulfurique sont relativement élevés. Toute diminution appréciable des dimensions du matériel de traitement, pour une installation de
15 capacité donnée, ainsi qu'une réduction de la surface de terrain nécessaire à l'installation, diminueraient ainsi généralement les frais d'investissement de la construction.

Le brevet U.S. N° 3.554.929, qui concerne la fabrication de catalyseurs en nid d'abeilles, indique (colonne
20 7, lignes 12 à 16) qu'un catalyseur contenant de l'oxyde de vanadium, de ce type, peut être envisagé pour l'utilisation dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux. Ce brevet ne révèle pas que l'adoption de tels catalyseurs pourrait être combinée à une modification particulière quelconque des conditions
25 habituelles de traitement de façon à obtenir une augmentation appréciable de la production d'anhydride sulfurique, et donc d'acide sulfurique, pour un volume donné de catalyseur et pour des frais d'investissement donnés. Pour autant qu'on le sache, l'emploi de tels catalyseurs pour l'oxydation de
30 l'anhydride sulfureux n'a pas, jusqu'à présent, été adopté.

C'est un objectif de la présente invention de procurer un procédé de transformation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique qui permette une diminution globale des frais d'investissement d'une installation de fabrication
35 d'acide sulfurique, du fait, entre autres, de l'élimination du modèle classique de convertisseur catalytique, de l'élimination d'une quantité importante de tuyauteries, de supports, de tuyaux et d'autres éléments structurels, et du fait de la

réduction de la surface de terrain nécessaire pour une installation de fabrication d'acide sulfurique de capacité donnée.

La présente invention, dans ses aspects les plus
5 larges, a pour objet un procédé d'oxydation par contact catalytique permettant d'obtenir de l'anhydride sulfurique à partir d'anhydride sulfureux, consistant à faire passer un courant de gaz, qui contient de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène à une température élevée, au contact d'un catalyseur
10 d'oxydation solide de façon à transformer en anhydride sulfurique au moins une partie de l'anhydride sulfureux contenu dans le courant de gaz. Dans le procédé, le catalyseur est sous la forme d'une structure dont la surface spécifique est très grande, par exemple en forme de nid d'abeilles, et
15 le courant de gaz contenant l'anhydride sulfureux et l'oxygène est mis en contact avec le catalyseur d'oxydation à une vitesse superficielle de gaz au moins égale à 150 m/mn environ. De préférence, conformément à la présente invention, cette vitesse superficielle de gaz est comprise entre 150 et
20 900 m/mn environ, et au mieux entre 450 et 750 m/mn environ. Ces vitesses correspondent aux conditions de la réaction d'oxydation et sont donc des vitesses réelles en mètres par minute. La présente invention résulte, entre autres, de la découverte du fait que, en utilisant une structure de
25 catalyseur d'oxydation et des conditions opératoires qui sont uniques pour la transformation chimique mise en jeu, une installation conçue pour l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique et pour la production d'acide sulfurique, peut être construite avec des frais d'investissement
30 ment fortement réduits et fournir pourtant des rendements satisfaisants en anhydride sulfurique et en acide sulfurique. C'est ainsi, par exemple, qu'en opérant avec une vitesse superficielle de gaz de l'ordre de grandeur ci-dessus dans le convertisseur catalytique du procédé, il est possible de
35 réduire matériellement les dimensions de ce convertisseur, ainsi que la longueur de l'autre matériel de traitement qui lui est associé, par exemple les tuyauteries et les éléments similaires.

Dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux, on

utilise dans la présente invention des catalyseurs monolithiques, le composant métallique catalytiquement actif étant disposé sur une structure porteuse solide ayant une surface spécifique, géométrique ou superficielle, relativement
5 grande, et le catalyseur ayant pourtant une résistance relativement faible à l'écoulement des gaz. La majeure partie de l'aire de section transversale de la structure du catalyseur est ouverte pour que le gaz puisse la traverser. En outre, la structure, à la différence d'un lit compact de
10 particules distinctes, offre une résistance relativement faible à l'écoulement des gaz, et présente donc des propriétés de faible perte de charge. De manière caractéristique, la structure du catalyseur comporte un nombre relativement grand de passages d'écoulement de gaz qui, s'ils ne sont pas
15 essentiellement unidirectionnels, le sont quasiment afin d'assurer la faible perte de charge voulue.

Un exemple notable de cette forme de support de catalyseur est constitué par les supports du type monolithique ou en nid d'abeilles. Ces supports comportent un grand nombre de
20 passages qui traversent la structure monolithique, et ces passages sont ouverts à l'écoulement des fluides et ne sont donc pas bloqués ou bouchés, vis-à-vis de l'écoulement entre une entrée et une sortie séparées. Ces passages sont très grands par rapport aux dimensions des pores superficiels
25 éventuels, et les fluides qui passent dans les passages ne sont pas exposés à une perte de charge excessive. De préférence, les passages sont sensiblement rectilignes de leur entrée de fluide à leur sortie de fluide. L'aire ouverte de la section transversale qui est prise sensiblement perpendiculairement
30 à la direction de l'écoulement des gaz à travers la structure du catalyseur peut représenter plus de 50 ou 60 % environ de cette aire de section transversale totale. De préférence, l'aire ouverte représente de 70 à 90 % environ de l'aire de section transversale de la structure du catalyseur. La
35 structure peut contenir au moins environ 8, ou davantage, d'ouvertures d'entrée de gaz pour les canaux d'écoulement, par centimètre carré de section transversale, et un nombre correspondant des passages d'écoulement de gaz. Le nombre de

ces passages peut être inférieur à environ 64 par centimètre carré de section transversale, disons jusqu'à 56 environ ou un peu plus. De préférence, la structure comporte environ 16 à 48 entrées de gaz et canaux d'écoulement par centimètre 5 carré de section transversale. La dimension principale de section transversale des différents passages de la structure peut être au moins égale à 0,5 millimètre environ.

L'expression "catalyseur monolithique" est utilisée ici pour désigner le catalyseur de l'invention comme étant du 10 type qui possède une structure porteuse "à squelette" ayant une aire de section droite importante, à la différence des catalyseurs du type "à boulettes" qui sont normalement disposés sous la forme d'un lit compact à contact particule-particule, l'écoulement de gaz qui les traverse étant sinueux 15 d'une espace interstitiel à l'autre. L'aire de section transversale du catalyseur selon l'invention ne se compose pas nécessairement d'un seul morceau de monolithe, mais plutôt d'un certain nombre de sections monolithiques qui peuvent être déployées côte à côte de façon à former une structure 20 plus grande, essentiellement monolithique, ayant des dimensions de section transversale appropriées dépendant des dimensions du convertisseur utilisé.

Les passages d'écoulement du porteur ou support monolithique sont habituellement des canaux à paroi mince 25 offrant une surface spécifique géométrique relativement grande. Ces canaux peuvent avoir une ou plusieurs formes et dimensions de section transversale différentes. C'est ainsi que les canaux peuvent avoir, en section transversale, par exemple, la forme d'un trapèze, d'un rectangle, d'un carré, 30 d'une sinusoïde, d'un hexagone, d'un ovale, d'un cercle, ou une autre forme, de telle sorte que les sections transversales du support puissent représenter un motif qui peut être décrit comme une structure en nid d'abeilles, ondulée ou réticulée. Les parois des canaux cellulaires ont généralement l'épaisseur 35 nécessaire pour former un corps unitaire résistant, et l'épaisseur sera souvent comprise entre 125 microns et 6,25 mm environ. Les structures métalliques, qui ont la préférence, peuvent souvent avoir une épaisseur de 125 microns à 2,5 mm,

tandis que les structures céramiques peuvent généralement avoir une épaisseur de 0,5 à 6,25 mm environ.

Le support peut avoir une nature céramique, mais il est de préférence métallique et composé de un ou plusieurs métaux ou alliages métalliques. De telles structures métalliques doivent être capables de résister aux températures et à l'environnement du système d'oxydation mettant en jeu la transformation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. De telles températures peuvent être de l'ordre de jusqu'à 700°C environ. C'est ainsi que les supports métalliques peuvent être faits d'alliages réfractaires à base de métaux, notamment ceux dans lesquels le fer est un composant important ou majeur. Divers alliages contenant du nickel, tels que les aciers inoxydables, font partie de ceux qui peuvent être utilisés. La surface des supports métalliques peut être oxydée à des températures très élevées, par exemple à au moins 1000°C environ, pour améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage par formation, à la surface du porteur, d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur et la surface spécifique sont plus grandes que celles qui résultent de l'oxydation à la température ambiante. La formation de la surface oxydée ou plus étendue sur le support d'alliage par oxydation à haute température peut éventuellement augmenter l'adhérence au support d'un oxyde réfractaire et d'un composant métallique à effet catalytique. Généralement, un substrat à base de métal convenable possède les caractéristiques de stabilité dans les conditions de mise en oeuvre du procédé, l'aptitude à former de fortes liaisons avec les matériaux catalytiques appliqués, et la facilité de fabrication en corps de forme donnée.

On peut mettre le catalyseur à support métallique sous un certain nombre de configurations appropriées, par exemple une configuration plissée et laminée qui forme une structure présentant un certain nombre de tubes ou de cellules dirigés parallèlement. Des exemples de configurations pour les catalyseurs à base de métal et leurs procédés de production sont décrits dans les brevets U.S. N° 3.891.575 et N° 4.098.722. Dans le choix d'une configuration appropriée

pour un tel catalyseur à support métallique, on peut trouver un compromis entre les avantages antagonistes d'un diamètre minimal des passages de manière à augmenter au maximum la surface catalytique disponible, et d'un diamètre maximal des passages pour réduire au minimum la perte de charge à la traversée du catalyseur. Les avantages des catalyseurs à support métallique comprennent, outre la possibilité d'utilisation d'une manière pratique des grandes vitesses de gaz décrites ici, la résistance aux chocs mécaniques et thermiques, un grand rapport surface-volume, une grande conductivité thermique et une faible inertie thermique qui permettent un échauffement rapide du catalyseur jusqu'à la température opérationnelle au cours de la mise en route, la résistance au blocage par les matières en particules entraînées dans l'écoulement de gaz, par exemple les poussières, et une grande porosité permettant une faible perte de charge à la traversée du catalyseur.

Les catalyseurs selon l'invention contiennent une petite quantité d'un ou plusieurs composants métalliques catalytiquement actifs, déposés sur le support à grande surface spécifique géométrique, qui favorisent l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. De préférence, le support du composant métallique catalytiquement actif est constitué par un oxyde métallique réfractaire relativement poreux tel que l'alumine, la silice, la magnésie, le kieselguhr ou des associations de ces matériaux, par exemple l'association magnésie-alumine. Typiquement, le porteur peut avoir une surface spécifique totale, mesurée par la méthode BET, qui inclut l'aire des pores, de moins de 10 à 20 mètres carrés par gramme environ, souvent de moins de 1 mètre carré par gramme environ. Par contre, le support d'oxyde réfractaire poreux pour le métal catalytiquement actif peut avoir une surface spécifique totale d'au moins 50 mètres carrés par gramme environ, par exemple jusqu'à 350 ou 400 mètres carrés par gramme environ. Ces supports peuvent représenter une proportion mineure du catalyseur total, disons d'environ 1 à 35 % en poids, ou disons d'environ 5 à 25 % en poids.

Le composant métallique catalytiquement actif des catalyseurs peut être l'un des divers matériaux appropriés

pour favoriser l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. Ces "promoteurs" contiennent généralement un métal sous forme élémentaire ou combinée, et le promoteur peut représenter une proportion mineure du catalyseur, mais suffisante pour favoriser l'oxydation. Font partie des promoteurs connus les métaux précieux, notamment le platine, qui peuvent constituer une proportion mineure, disons jusqu'à 1 % en poids environ du catalyseur, cette proportion étant habituellement au moins égale à 0,1 % environ. Les catalyseurs contenant de l'oxyde de vanadium ont été plus souvent préférés, et de tels catalyseurs peuvent contenir une petite quantité de vanadium, disons 1 à 10 % environ, ou plus souvent 5 à 10 % environ. Les catalyseurs contenant du vanadium peuvent également contenir une petite quantité d'un composant métal alcalin tel que le potassium.

Dans un procédé d'oxydation par contact catalytique permettant de produire de l'acide sulfurique, on utilise des courants d'alimentation contenant de l'anhydride sulfureux, qui proviennent de la combustion de soufre, comme sources d'anhydride sulfureux pour le procédé de transformation catalytique. Le gaz d'alimentation total qui contient l'anhydride sulfureux contient également une quantité suffisante de gaz contenant de l'oxygène moléculaire, par exemple de l'air ou de l'air enrichi en oxygène, pour provoquer l'oxydation pratiquement totale de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. On fait passer ce gaz d'alimentation dans une ou plusieurs zones de transformation catalytique, généralement adiabatiques, qui contiennent un certain nombre de lits ou d'étages de catalyseur. Au moins une partie de l'anhydride sulfureux qui traverse chaque étage de catalyseur est oxydée en anhydride sulfurique, et l'énergie thermique engendrée par la transformation catalytique de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique peut être récupérée en divers points du dispositif de transformation. On fait passer l'effluent qui sort de la zone de transformation dans une zone d'absorption dans laquelle l'anhydride sulfurique contenu dans l'effluent est absorbé par contact avec de l'acide sulfurique concentré pour faire

de l'acide sulfurique plus concentré.

Le gaz d'alimentation qui arrive dans le dispositif d'oxydation catalytique comprend généralement une petite proportion, disons environ 3 % à 20 % d'anhydride sulfureux en volume, de préférence d'environ 8 % à 12 % en volume, en matières sèches. La teneur en oxygène moléculaire du gaz représente également souvent une proportion mineure, par exemple environ 0,5 mole par mole d'anhydride sulfureux, et de préférence on utilise un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire à la transformation complète de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. Le composant le plus important et majeur du gaz peut être une substance inerte ou relativement inerte, notamment l'azote contenu dans l'air utilisé comme source d'oxygène pour l'oxydation du soufre en anhydride sulfureux. Le courant d'anhydride sulfureux provenant du procédé de combustion du soufre peut contenir de la vapeur d'eau, et cette eau peut être pratiquement éliminée, avant que l'anhydride sulfureux soit utilisé dans le procédé de transformation catalytique, pour éviter la formation d'un brouillard d'acide sulfurique. Par exemple, le courant qui contient l'anhydride sulfureux peut avantageusement être séché dans une tour de séchage dans laquelle la charge est mise en contact avec de l'acide sulfurique concentré provenant, par exemple, d'une zone d'absorption d'anhydride sulfurique.

Le courant sec contenant de l'anhydride sulfureux dilué forme l'alimentation du premier étage de catalyseur dans la zone de transformation et contient généralement un excès stoechiométrique d'oxygène. Avant de mettre ce courant de gaz contenant de l'anhydride sulfureux dilué en contact avec le catalyseur du premier étage, on peut éventuellement ajuster la température du gaz pour faire en sorte qu'elle soit un peu supérieure à la température d'amorçage de l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. Cet ajustement peut impliquer un refroidissement ou un chauffage, suivant la source du gaz. La température d'amorçage de l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux peut varier avec la composition du gaz de contact

et avec le catalyseur. Les catalyseurs à base de pentoxyde de vanadium, par exemple, peuvent déclencher la réaction d'oxydation, pour la plupart des gaz de fabrication contenant de l'anhydride sulfureux, dans l'intervalle de température qui va de 400°C à 450°C environ ; mais on peut utiliser des températures plus basses pour certains catalyseurs et certains gaz de contact. En outre, la température d'amorçage peut varier d'une zone de catalyseur à l'autre dans un convertisseur à plusieurs étages. Les températures d'amorçage de l'oxydation catalytique s'établissent généralement entre 380°C et 470°C environ, et les courants de gaz de contact qui alimentent chacun des étages de catalyseur dans la zone de transformation sont généralement soit chauffés soit refroidis (suivant le cas) à une température d'admission qui est soit à peu près égale soit légèrement supérieure à la température d'amorçage de l'oxydation catalytique.

Dans la transformation en anhydride sulfurique d'un gaz qui contient de l'anhydride sulfureux, une grande quantité de chaleur est libérée dans la première passe sur le catalyseur, au cours de laquelle peut se produire la transformation de la majeure partie (par exemple plus de 50 % ou davantage) de l'anhydride sulfureux contenu dans le courant d'alimentation qui arrive sur ce catalyseur. C'est ainsi qu'un courant de gaz contenant de l'anhydride sulfureux qui entre dans le convertisseur à 420°C environ peut être chauffé exothermiquement à plus de 600°C tandis qu'il traverse le premier étage catalytique. De la chaleur exothermique est également engendrée, mais dans une moindre mesure, dans les autres étages catalytiques faisant partie de la zone de transformation. La chaleur engendrée par l'oxydation catalytique exothermique de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique dans la zone de transformation peut éventuellement être enlevée du courant de gaz, par échange de chaleur indirect, dans un échangeur de chaleur tel qu'un échangeur de chaleur disposé entre les lits de catalyseur. Cette relation d'échange de chaleur indirect entre le courant de gaz qui contient l'effluent du premier étage catalytique et l'agent d'échange de chaleur refroidit le courant de gaz

à une température égale ou légèrement supérieure à la température d'amorçage de l'oxydation pour le second étage catalytique de la zone de transformation, laquelle peut être, par exemple, de 400°C à 460°C environ, et de préférence de 5 420°C à 440°C environ, en particulier lorsqu'on utilise un catalyseur à base de pentoxyde de vanadium.

Dans le second étage catalytique, une nouvelle quantité d'anhydride sulfureux est transformée en anhydride sulfurique de telle sorte que, après le second étage
10 catalytique, d'environ 50 % à 80 % en volume de l'anhydride sulfureux total qui arrive dans la zone de transformation peuvent avoir été oxydés en anhydride sulfurique. L'effluent sortant du second étage catalytique est généralement envoyé successivement dans au moins un étage catalytique supplémen-
15 taire de la zone de transformation pour provoquer la transformation plus ou moins complète de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. Le cas échéant, on peut ajouter au second étage catalytique et à un ou plusieurs des étages catalytiques suivants une partie de l'anhydride
20 sulfureux ou de l'oxygène qui alimentent le procédé. On peut récupérer une partie de l'énergie exothermique engendrée dans ces étages catalytiques supplémentaires en refroidissant l'effluent de chaque étage, dans un appareil d'échange de chaleur indirect, à une température convenable pour l'étage
25 catalytique immédiatement suivant. On peut utiliser un agent réfrigérant convenable quelconque, tel que l'eau, la vapeur d'eau, ou d'autres gaz, pour récupérer la chaleur contenue dans l'appareil d'échange de chaleur placé entre les lits de catalyseur.

30 De manière avantageuse, la transformation totale de l'anhydride sulfureux dans la zone de transformation à plusieurs étages est au moins égale à 90 % en volume environ. Par exemple, le taux de transformation peut aller de 92 % environ à 99,8 % environ, en volume de l'anhydride sulfureux
35 total introduit dans la zone de transformation. Dans un type d'installation à absorption unique, il n'est pratiquement pas enlevé d'anhydride sulfurique du courant de gaz de fabrication entre les étages catalytiques. Au contraire, on refroidit

l'effluent de gaz riche en anhydride sulfurique qui sort du dernier étage de la zone de transformation, de préférence par échange de chaleur indirect avec le courant d'alimentation du premier étage qui contient de l'anhydride sulfureux dilué, 5 et on l'envoie dans une zone d'absorption dans laquelle l'anhydride sulfurique est absorbé du courant de gaz de fabrication à l'aide d'acide sulfurique liquide concentré. De l'anhydride sulfurique peut également être enlevé du mélange réactionnel par absorption dans de l'acide sulfurique 10 entre les étages, comme, par exemple, dans le procédé connu "de double absorption". On refroidit l'effluent de la zone de transformation à une température convenable pour alimenter la zone d'absorption de l'anhydride sulfurique avec l'effluent qui contient l'anhydride sulfurique. Généralement une telle 15 température est comprise dans l'intervalle qui va de 120°C à 320°C environ.

La zone d'absorption peut comprendre n'importe quel appareil d'absorption permettant un lavage par contact gaz-liquide. De nombreux appareils d'absorption disponibles 20 dans le commerce peuvent donner des résultats satisfaisants pour une zone d'absorption intermédiaire ou finale. Des absorbeurs à contre-courant et à garnissage, utilisant un garnissage de sphères ou d'anneaux, sont communément utilisés, ainsi que des unités de pulvérisation, des disques et des 25 anneaux alternés, un écoulement induit, un écoulement parallèle à venturi, des colonnes à plateaux à calottes de barbotage, des colonnes à plateaux perforés, ou des appareils semblables. Généralement, le gaz de fabrication contenant l'anhydride sulfurique est introduit au bas d'un appareil 30 d'absorption et monte à contre-courant de l'écoulement de liquide de lavage qui est introduit au sommet de l'appareil. Le liquide de lavage utilisé dans l'appareil d'absorption est généralement une solution d'acide sulfurique contenant au moins 98 % en poids environ d'acide sulfurique. Une solution 35 d'acide sulfurique de concentration plus forte, c'est-à-dire un acide fort, se forme dans l'appareil d'absorption et peut être soutirée comme produit ou être recyclée dans un dispositif de séchage du gaz d'alimentation en anhydride

sulfureux et du gaz d'alimentation contenant de l'oxygène.

On peut faire éventuellement passer l'effluent gazeux de la zone d'absorption de l'anhydride sulfurique dans un éliminateur de brouillard pour éliminer l'acide sulfurique éventuellement entraîné, et laisser ensuite s'échapper cet effluent de la zone d'absorption de l'anhydride sulfurique. Un tel courant d'échappement comprendra surtout de l'azote et contiendra également de petites quantités d'oxygène car c'est généralement de l'oxygène que l'on utilise dans le dispositif d'oxydation, en quantité en excès par rapport à celle qui est nécessaire à la transformation complète de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. La quantité d'anhydride sulfureux contenue dans l'effluent peut permettre l'échappement dans l'atmosphère, ou bien elle peut être assez importante pour rendre un tel rejet prohibitif d'un point de vue pollution ou d'un point de vue économique. Pour éviter le rejet dans l'atmosphère, on peut réchauffer le gaz d'échappement provenant de l'absorbeur de l'anhydride sulfurique et le faire passer dans une autre zone de transformation catalytique, et ensuite l'absorber dans une zone d'absorption secondaire, l'effluent s'échappant dans l'atmosphère.

Conformément à la présente invention, on peut mettre en oeuvre le procédé décrit ci-dessus d'oxydation par contact catalytique en plusieurs étages, de telle sorte que le courant de gaz d'alimentation qui contient l'anhydride sulfureux passe au contact du catalyseur d'oxydation dans la zone de transformation à une vitesse superficielle de gaz au moins égale à 150 mètres par minute environ, de préférence comprise entre 150 et 900 mètres par minute environ, et au mieux comprise entre 450 et 750 mètres par minute environ. Pour les besoins de la présente invention, la vitesse superficielle des gaz peut être définie et déterminée comme étant le débit volumique du courant de gaz qui circule dans la zone de transformation, exprimé par exemple en mètres cubes par minute, divisés par l'aire de section transversale de la zone de transformation transversalement à l'écoulement du courant de gaz, exprimée par exemple en

mètres carrés. C'est ainsi, par exemple, qu'un débit de courant de gaz de 6.800 m^3 par minute dans les conditions de transformation, à travers un convertisseur catalytique dont le diamètre est de 3,6 m environ, aurait une vitesse

5 superficielle de gaz de 638 mètres réels par minute environ.

Le dessin annexé est un schéma de fonctionnement de la partie "réaction" d'une forme de réalisation du procédé selon la présente invention permettant la production d'acide sulfurique. Ce dessin est une section droite verticale
10 représentant un matériel cylindrique.

Comme le montre le dessin, un courant de gaz contenant de l'oxygène, de l'air atmosphérique par exemple, qui a de préférence été séché au préalable, typiquement par lavage avec de l'acide sulfurique concentré, arrive par la
15 canalisation 10 dans un four de combustion 12, en même temps qu'un courant d'alimentation de matière contenant du soufre, par exemple du soufre élémentaire, par la canalisation 14. Les gaz contenant l'oxygène et le soufre se mélangent dans le four 12, qui est maintenu à une température de 1000 à 1200°C
20 environ, faisant ainsi réagir l'oxygène avec le soufre qui arrive par la canalisation 14, en formant de l'anhydride sulfureux qui est déchargé du four 12 dans une canalisation 16, sous la forme d'un courant contenant de l'anhydride sulfureux dont la température est comprise entre 800 et 1200°C
25 environ, et généralement supérieure à 1000°C environ, et qui contient 8 à 14 % environ d'anhydride sulfureux en volume, ainsi que l'oxygène en excès.

A sa sortie du four 12, le courant gazeux qui circule dans la canalisation 16 est envoyé dans l'échangeur
30 de chaleur 18 dans lequel le gaz est refroidi à une température convenable pour l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. L'échangeur de chaleur ou chaudière 18 peut employer un agent d'échange de chaleur tel que l'eau, entrant par la canalisation 17 et passant en
35 relation d'échange de chaleur indirect avec le courant de gaz. La vapeur d'eau résultante sort de l'échangeur de chaleur 18 par la canalisation 19.

La chaleur extraite du courant de gaz chaud

contenant l'anhydride sulfureux peut être utilisée, par exemple, pour engendrer de la vapeur d'eau pouvant être utilisée dans le procédé ou bien dans la production d'énergie. De préférence, le courant de gaz refroidi sortant de
5 l'échangeur de chaleur 18 a une température comprise entre 400°C et 550°C environ.

Le courant de gaz contenant l'anhydride sulfureux est ensuite introduit dans le premier étage de catalyseur monolithique, à une grande vitesse superficielle, disons
10 d'environ 600 mètres réels par minute, étage dans lequel la majeure partie de l'anhydride sulfureux est oxydée en anhydride sulfurique. Le matériau catalytique contenu dans le premier étage et les étages catalytiques suivants est déposé sur la surface des passages du support monolithique et est
15 de préférence combiné avec un support d'oxyde réfractaire tel que l'alumine activée ou une combinaison magnésie-alumine. Les étages catalytiques sont suivis par des sections d'échange de chaleur dans lesquelles le courant de gaz provenant de l'étage catalytique immédiatement précédent est refroidi
20 avant son introduction dans l'étage catalytique suivant ou une autre installation. De préférence, un échangeur de chaleur donné a à peu près le même diamètre que l'étage catalytique précédent. L'installation représentée est conçue et mise en oeuvre de telle sorte qu'il ne se produit qu'une transforma-
25 tion partielle de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique dans chaque étage pour réduire au minimum une élévation de température excessive due à la nature exothermique de la réaction qui pourrait sinon, entre autres, résulter dans une détérioration du catalyseur et du matériel.

30 Les gaz chauds ayant partiellement réagi qui sortent de l'étage catalytique 22 sont refroidis dans l'échangeur de chaleur ou chaudière 24, à nouveau par contact indirect avec l'eau qui arrive par la canalisation 23, pour produire de la vapeur d'eau qui sort de l'échangeur par la canalisation 25.
35 On fait passer les gaz de fabrication refroidis, dont la température est suffisante pour amorcer et entretenir l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, dans le catalyseur monolithique 26 du second étage, dans lequel une nouvelle quantité de l'anhydride sulfureux

contenu dans le courant de gaz est transformée en anhydride sulfurique.

L'effluent gazeux sortant du second étage catalytique 26 peut être refroidi par échange de chaleur indirect dans l'échangeur de chaleur gaz-gaz 28. Les gaz refroidis résultants, dont la température peut être inférieure à 200°C environ, et être typiquement comprise entre 100 et 200°C environ, sont envoyés par la canalisation 29 dans une tour d'absorption intermédiaire (non représentée), qui peut être par exemple une tour de lavage de gaz à garnissage, dans laquelle les gaz de réaction circulent à contre-courant d'un courant d'acide liquide concentré. L'anhydride sulfurique contenu dans le courant de gaz qui est chargé dans la tour est absorbé dans l'acide sulfurique qui alimente la tour, avec formation résultante d'un acide sulfurique plus concentré que l'on peut diluer et recycler en partie ou bien envoyer à l'utilisation du produit.

Le courant de gaz non absorbé résiduel provenant de l'absorbeur intermédiaire est pratiquement exempt d'anhydride sulfurique mais contient un faible pourcentage, de 0,1 % à 1 % environ, par exemple, d'anhydride sulfureux non transformé. Ce courant de gaz est envoyé par la canalisation 30 dans l'échangeur de chaleur 28, dans lequel il est utilisé comme agent de refroidissement, et par suite il est porté à une température comprise entre 400 et 500°C environ, en vue de son acheminement par la canalisation 32 dans le convertisseur 40 contenant deux étages supplémentaires 41 et 42, montés en série, du catalyseur d'oxydation de l'anhydride sulfureux selon l'invention, étages dans lesquels la quasi totalité de l'anhydride sulfureux contenu dans le courant de gaz est transformée en anhydride sulfurique. Après chaque étage catalytique du convertisseur 40, il y a un échangeur de chaleur indirect pour refroidir le courant de gaz de fabrication. A la suite du troisième étage catalytique 41 se trouve un surchauffeur de vapeur 43, et à la suite du quatrième étage catalytique 42 se trouve un économiseur 44. L'effluent gazeux sortant du convertisseur 40 par la canalisation 45 est envoyé dans une tour d'absorption finale

(non représentée), dans laquelle il circule à contre-courant d'acide sulfurique liquide concentré qui absorbe la quasi totalité de l'anhydride sulfurique contenu dans le courant de gaz. Le courant de gaz résiduel sortant de l'absorbeur final est pratiquement exempt d'oxydes de soufre et peut être rejeté dans l'atmosphère.

Ainsi que cela sera évident pour l'homme du métier, la description précédente d'une forme de réalisation d'un procédé de production d'acide sulfurique a une nature simplifiée pour plus de clarté, et de nombreuses modifications sont possibles quant à l'économie du procédé. Par exemple, l'échange de chaleur dans diverses parties de l'installation peut utiliser des courants de gaz de fabrication appropriés au lieu d'agents séparés d'échange de chaleur, de manière à pousser au maximum la transmission de chaleur à l'intérieur de l'installation. En outre, la fonction échange de chaleur d'un ou plusieurs échangeurs de chaleur distincts peut être combinée, et divers types d'échangeurs de chaleur tels que les échangeurs de chaleur gaz-gaz, du type chaudière et du type économiseur, peuvent être utilisés. En outre, bien que le procédé de production d'acide sulfurique ait été illustré à titre d'exemple par un système du type "à double absorption", c'est-à-dire par un système dans lequel l'anhydride sulfurique est éliminé du gaz de fabrication non seulement dans une absorption intermédiaire mais aussi dans une absorption finale, la présente invention est également applicable à un système du type "à absorption unique", c'est-à-dire à un système dans lequel l'anhydride sulfurique n'est éliminé du courant de gaz de fabrication qu'après sa sortie du dernier étage catalytique.

Ainsi qu'on l'a déjà mentionné, un aspect important de la présente invention est que le procédé de production de l'anhydride sulfurique à partir de l'anhydride sulfureux est mis en oeuvre à une grande vitesse superficielle de gaz, de 150 à 900 mètres par minute environ. Le dessin ci-joint illustre une forme de réalisation d'une construction de catalyseur catalytique qui est capable d'autoriser de tels débits sans effets défavorables importants, tels que fortes pertes de charge et effets similaires. Bien que les

convertisseurs catalytiques soient représentés sur le dessin comme étant disposés de telle sorte que la circulation des gaz s'y fait de manière générale horizontalement, il faut se rendre compte que ces convertisseurs peuvent être orientés
5 dans d'autres directions de circulation des gaz, par exemple verticalement vers le bas, verticalement vers le haut, etc.

Ainsi qu'on l'a déjà mentionné, l'utilisation des catalyseurs selon l'invention avec un courant de gaz dont la vitesse superficielle est au moins égale à 150 mètres par
10 minute environ permet des réductions significatives des frais d'investissement pour l'installation de production de l'acide sulfurique, par rapport aux installations classiques. Ces économies peuvent être réalisées, entre autres, en réduisant les dimensions et en simplifiant la structure des
15 convertisseurs catalytiques, en réduisant la tuyauterie et en réduisant la superficie totale nécessaire pour implanter l'installation. Par exemple, dans une installation de fabrication d'acide sulfurique qui est conçue pour la production de 1000 tonnes environ d'acide sulfurique par jour
20 à partir d'un courant de gaz d'alimentation contenant 10 % d'anhydride sulfureux, le débit de gaz contenant l'anhydride sulfureux qui traverse le convertisseur est de 3640 mètres cubes réels par minute environ. En utilisant des convertisseurs qui contiennent un catalyseur selon la présente
25 invention, il faut en général environ 30 mètres cubes de matériau catalytique. Ainsi, si la vitesse superficielle du courant de gaz qui traverse les convertisseurs doit être de 250 mètres par minute environ, un diamètre de convertisseur de 4,2 mètres environ sera suffisant. Mais si la vitesse
30 superficielle est portée à 600 mètres par minute environ, le diamètre des convertisseurs catalytiques peut être ramené à 2,1 mètres environ. Avec de tels diamètres relativement petits, il est possible de fabriquer en atelier les convertisseurs, et il est possible d'utiliser un convertisseur
35 ayant à peu près le même diamètre que celui du matériel de refroidissement de gaz qui lui est associé, permettant ainsi une économie considérable sur la tuyauterie nécessaire pour relier entre eux les divers éléments de fabrication.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'oxydation par contact catalytique permettant de produire de l'anhydride sulfurique à partir d'anhydride sulfureux, consistant à faire passer un courant
5 de gaz qui contient de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène en contact avec un catalyseur solide d'oxydation de l'anhydride sulfureux, à une température assez élevée pour oxyder l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, et transformer ainsi en anhydride sulfurique au moins une partie
10 de l'anhydride sulfureux contenu dans le courant de gaz, caractérisé en ce qu'on fait passer ledit courant de gaz en contact avec ledit catalyseur d'oxydation à une vitesse superficielle de gaz au moins égale à 150 mètres réels par minute environ, ledit catalyseur étant monolithique
15 et ayant une aire de section transversale ouverte à au moins 50 % environ, et étant traversé par au moins 8 passages d'écoulement de gaz environ, par centimètre carré d'aire de section transversale.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
20 en ce que ledit nombre de passages de gaz est égal à 16 à 48 environ par centimètre carré d'aire de section transversale.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur a un support métallique.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
25 caractérisé en ce que ladite vitesse superficielle de gaz est de 450 à 750 mètres réels par minute environ.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit catalyseur a un support métallique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé
30 en ce que ledit support métallique est de l'acier inoxydable.

PLANCHE UNIQUE