



N° 891.420

Classif. Internat. :

B01j/C10K

Mis en lecture le :

10-06-1982

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :**Vu le procès-verbal dressé le 10 décembre 1981 à 15 h. 00**au Service de la Propriété industrielle;***ARRÊTE :**

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : ALUMINUM COMPANY OF AMERICA*
Alcoa Building, Pittsburgh, Pennsylvanie, (Etats-Unis
d'Amérique),

repr. par Langner Parry, c/o Mr. Frank Seifert, 11 't Vlietj
2800 Mechelen,

un brevet d'invention pour : Catalyseur de Claus à base d'alumine activée
et d'oxyde de sodium , son procédé de fabrication et son
procédé d'utilisation,

(Inv. : K.P. Goodboy)

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et*
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 10 juin 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

BREVET D'INVENTION

091420

Catalyseur de Claus à base d'alumine activée et d'oxyde
de sodium, son procédé de fabrication et son procédé d'utilisation.

Société dite : ALUMINUM COMPANY OF AMERICA

Inv: K. P. Goodboy

912

Cette invention concerne un catalyseur de Claus amélioré et les procédés de préparation d'un tel catalyseur. Plus particulièrement, elle fournit un catalyseur
5 de Claus amélioré préparé à partir d'alumine activée et d'oxyde de sodium ; le catalyseur possède une résistance accrue à l'empoisonnement par les sulfates et une activité catalytique, par rapport aux composés comme H_2S , SO_2 , COS et CS_2 , supérieure à celle des catalyseurs de la
10 technique antérieure.

Un grand nombre de combustibles industriels contiennent des composés du soufre qui sont toxiques et corrosifs et qui produisent de l'anhydride sulfureux quand ils sont brûlés. Il est donc nécessaire d'enlever
15 ces matériaux sulfurés, pour des raisons économiques et écologiques, avant l'utilisation du combustible. Dans le cas du pétrole brut, par exemple, le pétrole est typiquement soumis à une hydrodésulfuration (c'est-à-dire
traitement par l'hydrogène et un catalyseur de cobalt
20 molybdène sur alumine) pour produire de l'hydrogène sulfuré avec de l'ammoniac, de l'eau et des diluants. Dans le cas du gaz naturel acide, de l'hydrogène sulfuré et du gaz carbonique sont généralement présents à des concentrations qui peuvent être réduites par des procédés
25 d'adoucissement classiques comme ceux décrits dans l'article de C. D. Swaim, Jr., intitulé "Gas Sweetening Processes of the 1960's", que l'on trouve dans Hydrocarbon Processing, 49(3), 127 (1970). Les sous-produits du gaz naturel acide adouci et les gaz d'échappement résultant
30 de l'hydrodésulfuration du pétrole brut sont tous deux riches en hydrogène sulfuré et peuvent donc être utilisés comme gaz de départ pour le procédé bien connu de Claus. Typiquement, dans le procédé de Claus, un tiers de l'hydrogène sulfuré total présent dans le gaz à traiter
35 est brûlé dans un four avec de l'air pour produire de l'anhydride sulfureux à des températures comprises entre 900 et 1200°C. Les deux autres tiers de l'hydrogène sulfuré réagissent sur le catalyseur à des températures de 200 à 400°C pour former des vapeurs de soufre et

d'eau. Un procédé de Claus à basse température est utilisé pour condenser le soufre sur le catalyseur à des températures d'environ 25 à 200°C. Cependant, à des températures supérieures du four, il peut également se produire des réactions secondaires dans lesquelles se forment COS et CS₂. Ces composés du carbone et du soufre peuvent être enlevés par des réactions catalytiques avec l'anhydride sulfureux pour former du gaz carbonique et du soufre, et à un degré moindre, par des réactions catalytiques avec de la vapeur d'eau pour former du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

Bien que la quantité de COS et CS₂ formés par les réactions secondaires à température élevée puisse correspondre seulement à quelques pourcents du matériau sulfuré présent dans les gaz s'échappant du four, des normes de plus en plus strictes sur la pollution de l'air rendent leur enlèvement des gaz nécessaire. La transformation en soufre de ces composés carbone-soufre est cependant difficile en raison de leur faible vitesse de réaction. En outre, les conditions de réaction optimales pour chacun des composés carbone-soufre diffèrent de façon importante. L'enlèvement de ces composés soufrés organiques est également compliqué par le fait que la présence de gaz sulfureux inhibe l'hydrolyse des dérivés carbonés du soufre et, comme préalablement indiqué, on pense que l'hydrolyse est partiellement responsable de la transformation de ces composés carbone-soufre. Donc, seul le plus actif des catalyseurs pourrait permettre d'enlever ces composés soufrés organiques après formation de sulfate à partir de l'anhydride sulfureux. Des efforts considérables pour trouver un catalyseur extraordinairement actif ont été exercés dans les quelques dernières années. Kenaut et al. (brevet US n° 3.845.197) décrivent un procédé qui consiste à faire réagir d'abord le courant gazeux contenant les composés du carbone et du soufre comme COS et CS₂, avec de la vapeur d'eau tout en faisant passer le courant de gaz sur un catalyseur contenant de l'alumine à 250-400°C,

pour produire H₂S. Une portion du H₂S produit est ensuite oxydée à 300-500°C pour donner SO₂ en quantité suffisante pour établir un rapport de H₂S à SO₂ de 1,6 à 3. On fait
 5 ensuite réagir le SO₂ avec la portion restante de H₂S à 20-160°C pour produire du soufre élémentaire. Le catalyseur utilisé par Renault et al. pour produire l'hydrogène sulfuré est l'alumine dans laquelle un ou plusieurs métaux comme le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel
 10 ou le cobalt, peuvent être présents sous forme d'oxydes. Le catalyseur a une teneur en métaux alcalins inférieure à 0,1 %, une surface spécifique de 40 à 500 m²/g et un volume de pore de 10 à 80 ml/100 g. L'oxydation du H₂S en SO₂ est ensuite effectuée en présence d'un second cataly-
 15 seur (c'est-à-dire un catalyseur d'oxydation) qui peut être de l'alumine dans laquelle sont présents du chrome, du vanadium, du fer ou leurs mélanges. Le courant de gaz oxydé est ensuite mis en contact à 20-160°C avec un solvant organique qui contient un catalyseur favorisant
 20 la réaction entre H₂S et SO₂. Le catalyseur décrit comme utilisable dans ce dernier stade de traitement est un composé d'un métal alcalin. La solution de Renault et al. divise le traitement du gaz en trois étages séparés avec un catalyseur différent pour chacun de ces étages. Une
 25 telle procédure différenciée est à la fois coûteuse et difficile à utiliser dans une opération industrielle.

Pearson et al. (brevet US n° 3.725.531) décrit un procédé moins complexe de traitement de gaz d'échappement contenant des composés soufrés organiques, dans
 30 lequel les gaz d'échappement sont mis en contact avec un catalyseur à base d'alumine pour transformer les matériaux soufrés organiques en gaz carbonique et soufre élémentaire. Les catalyseurs décrits comme utiles dans la pratique de ce procédé comprennent un support à
 35 base d'alumine en combinaison avec au moins un métal choisi entre le strontium, le calcium, le magnésium, le zinc, le cadmium, le baryum et le molybdène. Ces catalyseurs, selon les revendications du brevet, ont une résistance élevée à l'empoisonnement par les sulfates,

c'est-à-dire à l'accumulation de sulfates sur la surface du catalyseur due à l'oxydation de l'anhydride sulfureux sur les sites actifs du catalyseur utilisé. Pearson et
 5 al. indiquent que les supports à base d'alumine appropriés pour le catalyseur comprennent la bauxite activée, les alumines activées possédant une structure essentiellement chi-rho, l'hydrate de Bayer calciné, les alumines
 10 obtenues à partir de gels calcinés contenant une proportion importante de pseudoboehmite et d'alumine gamma. C'est cependant le promoteur (c'est-à-dire Ca, Mg, Cd, etc.) qui agit comme agent anti-empoisonnement en fournissant à l'alumine une résistance accrue à l'empoisonnement
 15 par les sulfates. Cependant, la quantité d'agents anti-empoisonnement comprise dans le catalyseur, et en conséquence l'efficacité du catalyseur de Pearson et al., dépend de façon importante de l'aspect économique de la fabrication.

Daumas et al. décrivent également des catalyseurs de Claus améliorés dans les brevets US n° 3.978.004,
 20 4.054.642 et 4.141.962, dans lesquels une alumine activée constitue le composant le plus important. Dans le brevet US n° 3.978.004, l'alumine activée est combinée avec un composé du lanthane, un métal de la série des lanthanides
 25 ayant un numéro atomique de 58 à 71 ou un métal du groupe IIIB. Dans le brevet US n° 4.054.642, l'alumine est combinée avec un métal du groupe IIIA de la classification périodique. Et dans le brevet US n° 4.141.962, l'alumine est combinée avec un composé du titane. Ces
 30 promoteurs (comme les promoteurs de Pearson et al.) constituent des solutions plutôt ésotériques au problème de l'empoisonnement du catalyseur par les sulfates. Bien que divers promoteurs aient été essayés, il existe encore un besoin pour un catalyseur de Claus à base d'alumine
 35 qui soit très résistant à l'empoisonnement par les sulfates.

En raison des problèmes décrits précédemment, il serait particulièrement avantageux de disposer d'un catalyseur de Claus qui soit très résistant à l'empoi-

de

sonnement par les sulfates, soit relativement bon
 marché à fabriquer (c'est-à-dire qui ne nécessite pas de
 promoteur coûteux), qui augmente l'activité catalytique
 5 et qui ne nécessite aucune complication du mode opératoire
 classique de transformation selon Claus.

Selon l'invention, il est fourni un catalyseur
 d'alumine activée et d'oxyde de sodium, convenant pour
 l'élimination du soufre et des composés soufrés à partir
 10 de gaz, le catalyseur ayant une résistance accrue à
 l'empoisonnement par les sulfates et une activité cata-
 lytique améliorée, le catalyseur ayant une surface
 spécifique supérieure à 100 m²/g (BET), de préférence
 supérieure à 300 m²/g (BET), et :

- 15 1. une quantité significative d'oxyde de sodium supérieure
 à 0,50 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C)
 et une perte au feu (400 à 1100°C) inférieure à 6,0 % en
 poids ; ou
- 20 2. une quantité d'oxyde de sodium supérieure à 0,10 % en
 poids (sur la base du produit calciné à 1100°C) et une
 perte au feu (400-1100°C) relativement faible inférieure
 à 4,0 % en poids.

Il est également fourni selon l'invention un
 procédé de production d'un catalyseur à base d'alumine
 25 active convenant pour l'utilisation dans un procédé de
 Claus et ayant une résistance accrue à l'empoisonnement
 par les sulfates et une activité catalytique améliorée,
 procédé caractérisé en ce qu'il consiste :

- a) à calibrer l'alumine à une granulométrie moyenne
 30 d'environ 10 microns ou moins ;
- b) puis à activer rapidement les particules d'alumine
 calibrées par exposition à des températures relativement
 élevées supérieures à 300°C, pendant moins d'une minute ;
- c) à agglomérer l'alumine activée en présence d'eau ;
- 35 d) à vieillir les agglomérats d'alumine en présence
 d'eau pour réhydrater l'alumine ; et
- e) à activer l'alumine vieillie par exposition à des
 températures relativement élevées supérieures à 350°C,
 le catalyseur d'alumine activée obtenu ayant une surface

re

spécifique supérieure à 100 m²/g (BET) ; et soit

- 1) de l'oxyde de sodium présent en quantité supérieure à 0,50 % en poids (à la base du produit calciné à 1100°C),
5 et une perte au feu (400-1100°C) de moins de 6,0 % en poids ; soit
- 2) de l'oxyde de sodium présent en quantité supérieure à 0,10 % (sur la base du produit calciné à 800°C), et une
perte au feu (400 à 110°C) inférieure à 4,0 % en poids.

10 Il est également fourni selon l'invention un procédé d'enlèvement du soufre et des composés soufrés à partir de gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et des composés
15 carbone-soufre, procédé qui consiste à mettre les gaz en contact, à une température de 25 à 400°C, avec un catalyseur d'alumine activée ayant une surface spécifique supérieure à 100 m²/g (BET), de préférence supérieure à
300 m³/g (BET) ; et :

- 1) une quantité significative d'oxyde de sodium supérieure
20 à 0,50 % (sur la base du produit calciné à 1100°C) et une perte au feu (400 à 1100°C) relativement faible de moins de 6,0 % en poids ; ou
- 2) une quantité significative d'oxyde de sodium supérieure à 0,10 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C)
25 et une perte au feu (400-1100°C) relativement faible inférieure à 4,0 % en poids.

Dans la présente invention, il est fourni un catalyseur d'alumine activée dans lequel la concentration en oxyde de sodium, la perte au feu et la surface spéci-
30 fique du catalyseur sont déterminées pour obtenir une conversion améliorée en soufre. De l'oxyde de sodium peut être présent dans le catalyseur en quantité supérieure à 0,1 %, sur la base du produit calciné à 1100°C. La nature chimique des composés du sodium présents dans les cataly-
35 seurs est difficile à spécifier dans les conditions d'utilisation de sorte qu'en pratique il est préférable de relier les proportions de ces composés à celles de l'oxyde de sodium. Le catalyseur aura de préférence une surface spécifique supérieure à 100 m²/g, déterminée par la méthode

de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et une perte au feu (teneur en groupements hydroxy déterminée par chauffage de 400 à 1100°C) de moins de 6,0 % en poids.

5 Dans les dessins annexés, la Figure 1 est un schéma qui indique les étapes du procédé préféré de fabrication du catalyseur de la présente invention.

La Figure 2 est un graphique dans lequel le pourcentage de transformation en soufre est donné en fonction du
10 pourcentage en poids de SO₂ ayant subi une chimisorption sur le catalyseur de la présente invention à 316°C.

La Figure 3 est un graphique comparatif sur lequel le pourcentage de transformation en soufre est indiqué en fonction de la température du réacteur (°C) pour une
15 vitesse spatiale constante des gaz de 1.000 h⁻¹. La transformation en soufre effectuée avec de l'alumine activée ayant une perte au feu (teneur en hydroxyde déterminée par chauffage entre 400 à 1100°C) de 2,2 % en poids est comparée à celle obtenue avec un catalyseur ayant les mêmes
20 propriétés sauf que sa perte au feu (teneur en groupement hydroxy déterminée par chauffage de 400 à 1100°C) est de 5,4 % en poids.

Le catalyseur de Claus de la présente invention est une alumine activée dans laquelle de l'oxyde de sodium est
25 présent en quantité significative, c'est-à-dire en quantité supérieure à 0,1 % en poids du catalyseur. La teneur en oxyde de sodium du catalyseur est de préférence comprise entre 0,1 et 2,5 % en poids, l'intervalle de 0,50 à 2,5 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C) étant
30 l'intervalle nettement préféré. Le catalyseur de la présente invention a également une perte au feu (teneur en groupement hydroxyde déterminée par chauffage de 400 à 1100°C) inférieure à la perte de 6,0 % en poids des catalyseurs types de la technique antérieure, un intervalle
35 de 2,0 à 4,0 % en poids étant l'intervalle nettement préféré. Une autre caractéristique importante du catalyseur de la présente invention est la surface spécifique. Une surface spécifique élevée, c'est-à-dire une surface spécifique supérieure à 100 m²/g (BET), est indiquée tandis

qu'une surface spécifique supérieure à 300 m²/g (BET) est particulièrement intéressante.

On a trouvé que chacune de ces caractéristiques, c'est-à-dire la teneur en oxyde de sodium, la perte au feu et la surface spécifique, peuvent être déterminées séparément ou en combinaison d'une manière telle que la chimisorption de l'anhydride sulfureux sur le catalyseur peut être réduite de façon significative sans nécessiter un raffinage coûteux de l'alumine de départ. On a déterminé que la chimisorption de l'anhydride sulfureux dans les conditions de réaction de Claus typiques se fait selon l'équation :

$$CS = 0,00838 A + 0,466 L - 0,856 N - 1,04 \pm 0,17 \quad (1)$$

où CS est la chimisorption exprimée en grammes de SO₂ pour 100 g d'Al₂O₃ ; A est la surface spécifique du catalyseur en m²/g ; L est la teneur (pourcent) en groupement hydroxy déterminée par chauffage de 400 à 1100°C ; et N est le pourcentage d'oxyde de sodium sur la base du produit calciné à 1100°C.

Cette équation exprime une relation surprenante entre les variables surface spécifique, perte au feu et oxyde de sodium. Pour obtenir une faible chimisorption de SO₂, l'équation précédente indique qu'une faible perte au feu et/ou une teneur élevée en oxyde de sodium sont bénéfiques. On pensait que le contraire était vrai en ce qui concerne l'oxyde de sodium. Par exemple, l'homme de l'art considérait qu'une faible teneur en oxyde de sodium était indiquée parce que l'on pensait que l'oxyde de sodium réagirait avec l'anhydride sulfureux en provoquant un gain de poids et une chimisorption de SO₂ due à la formation de sulfite de sodium et/ou sulfate de sodium. On s'attendait à ce qu'une telle chimisorption réduise la surface spécifique disponible du catalyseur et diminue en conséquence les possibilités de transformation du soufre du catalyseur. Au contraire de ce que l'on attendait, des quantités importantes d'oxyde de sodium sont non seulement tolérables pour un catalyseur de Claus mais sont en fait intéressantes car, dans certaines limites, l'oxyde de sodium retarde la chimisorption de SO₂.

Me

En ce qui concerne la surface spécifique, il est bien établi que plus grande est la surface spécifique d'un catalyseur, plus actif est le catalyseur. Au regard de l'équation (1) toutefois, la surface spécifique n'est pas une caractéristique aussi significative que la perte au feu ou la teneur en oxyde de sodium. En fait, la proportion de la variance Y (pourcent en poids de SO₂ chimisorbé) que donne l'équation (1) pour la surface spécifique est seulement de 22,9 % alors que la proportion de la variance Y attribuable à la perte au feu et à la teneur en oxyde de sodium est respectivement de 39,2 % et 34,2 %.

Qu'une faible chimisorption de SO₂ soit désirable est indiqué dans le graphique de la Figure 2. La Figure 2 relie le pourcentage de transformation du soufre au pourcentage pondéral de SO₂ ayant subi une chimisorption sur le catalyseur et montre qu'à 316°C (température qui est typique dans un réacteur catalytique de Claus), la réaction

$$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$$
se fait jusqu'à un achèvement de presque 84 % (c'est-à-dire formation de S) quand le catalyseur comporte 2 % en poids (sur la catalyseur) de SO₂ ayant subi une chimisorption. Quand le pourcentage pondéral de SO₂ ayant subi une chimisorption sur le catalyseur est de 4 %, on n'obtient cependant que 80 % de transformation en soufre. L'efficacité de la transformation de Claus (comme indiqué par le pourcentage de transformation en soufre) diminue linéairement lorsque le gain de poids de SO₂ sur le catalyseur augmente dans l'intervalle étudié.

Un procédé de fabrication du catalyseur de la présente invention est décrit par le schéma de la Figure 1. On peut voir d'après le schéma qu'une matière première de départ appropriée (comme l'alumine trihydratée de Bayer) est broyée. On a trouvé qu'il était indiqué d'avoir une granulométrie moyenne d'environ 10 microns ou moins. Des techniques de broyage appropriées sont bien connues de l'homme de l'art. Après broyage, les particules sont rapidement activées par exposition à des températures

relativement élevées pendant une courte période de temps (c'est-à-dire moins d'une minute). Les particules ainsi activées sont ensuite transformées en billes (c'est-à-dire agglomérées) en présence d'eau puis vieillies pendant un temps comme une période de 2 heures. Le matériau vieilli est ensuite activé en le soumettant à une température de 350 à 900°C pendant une période de 30 minutes à 4 heures, les durées les plus courtes étant utilisées avec les températures les plus élevées. Des températures de 400 à 500°C pendant environ 2 à 4 heures constituent les conditions d'activation types. Le matériau activé est ensuite prêt pour être utilisé dans un appareil de transformation de Claus.

Les matières premières utilisables dans la mise en oeuvre de cette invention comprennent la pseudoboehmite, le trihydrate de Bayer ou gibbsite, la bayerite ou toute autre forme d'alumine qui, une fois traitée de façon appropriée, fournit un catalyseur d'alumine ayant une concentration en oxyde de sodium de 0,10 à 2,5 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), une perte au feu (teneur en groupement hydroxyde déterminée par chauffage de 400 à 1100°C) de 2,0 à 6,0 % en poids et une surface spécifique de 100 à 500 m²/g (BET). En ce qui concerne la concentration en oxyde de sodium à considérer pour le choix d'une matière première, on a trouvé que le trihydrate de Bayer, c'est-à-dire le produit du procédé de Bayer, est une matière première particulièrement avantageuse car la concentration en Na₂O relativement élevée nécessaire dans le catalyseur de la présente invention peut être facilement obtenue. Dans le procédé de Bayer, la bauxite est traitée avec de l'hydroxyde de sodium sous pression pour former une solution d'aluminate de sodium. La solution d'aluminate de sodium est décomposée etensemencée avec de l'hydrate préalablement formé. L'hydrate ainsi formé est ensuite lavé avec de l'eau et séché. Un hydrate de Bayer type contient 0,4 % en poids d'oxyde de sodium dans son réseau cristallin, mais cette concentration peut être abaissée ou augmentée en utilisant

Mc

des conditions de température particulières et des charges d'ensemencement particulières. En outre, on peut augmenter la teneur en oxyde de sodium de l'alumine de Bayer
 5 simplement en lavant le précipité de la solution d'aluminate de sodium avec moins d'eau. Ce lavage restreint représente une économie importante.

Quand la matière première de la pseudoboehmite préparée par neutralisation rapide de NaAlO_2 par des acides
 10 ou des sels d'aluminium acides, on peut augmenter la concentration en oxyde de sodium de la pseudoboehmite en utilisant moins d'eau de lavage et de retrituration (l'eau étant un milieu de dispersion) ou en ajoutant une solution de Na_2SiO_3 à la solution de NaAlO_2 pour former une zéolite
 15 de sodium avant la neutralisation de NaAlO_2 par addition d'acide à la solution de NaAlO_2 . Une poudre de zéolite de sodium ou toute autre source de sodium peut également être ajoutée à l'alumine activée lorsque l'on forme des billes (que l'on agglomère) le mélange pour obtenir une
 20 alumine ayant une teneur accrue en oxyde de sodium. L'addition de zéolite de sodium a l'avantage supplémentaire que le SiO_2 (silice) dans la zéolite de sodium peut contribuer à la stabilité thermique du catalyseur de Claus jusqu'à des températures d'environ 500°C . Un autre procédé
 25 permettant d'augmenter la teneur en oxyde de sodium du catalyseur d'alumine consiste à imprégner l'alumine activée avec de l'hydroxyde de sodium ou un autre sel de sodium. Pour ce dernier procédé, il est toutefois nécessaire de prendre des mesures pour s'assurer que les pores du catalyseur ne soient pas bloqués. D'autres procédés d'augmentation de la teneur en oxyde de sodium sont évidents pour
 30 l'homme de l'art.

La matière première de la présente invention peut avoir des particules ayant une granulométrie de 75 microns
 35 ou plus. Ces particules doivent être broyées jusqu'à une granulométrie d'environ 10 microns ou moins pour obtenir un catalyseur de Claus particulièrement avantageux. On peut utiliser une quelconque technique de broyage connue de l'homme de l'art.

HC

Une fois que la matière première alumine a une granulométrie moyenne d'environ 10 microns ou moins, on active rapidement l'alumine par exposition à une température élevée pendant une courte période de temps. Des procédés permettant une telle activation rapide sont bien connus dans le domaine. Une technique qui s'est révélée être particulièrement utile est celle décrite dans le brevet US n° 2.915.365. Selon cette référence, de l'alumine trihydratée est injectée dans un courant de gaz (par exemple de l'air) fortement chauffés, à des températures de gaz de 300 à 1000°C, l'intervalle de 300 à 400°C étant préféré. La durée de contact entre l'alumine trihydratée et le gaz chaud peut aller d'une fraction de seconde à plusieurs secondes, une durée de contact de 2 à 3 secondes étant préférée. L'alumine, une fois activée, est en phase gamma. Si l'hydrate n'avait pas été broyée avant l'activation rapide, de la boehmite cristalline serait présente dans la poudre activée. La présence de boehmite est indésirable car elle augmente la teneur en hydroxy (indiquée par la perte au feu) de l'alumine activée.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, l'alumine rapidement activée est transformée en billes (agglomérée) en présence d'eau puis vieillie à la vapeur d'eau et à l'eau pendant un maximum de 6 heures à 60-80°C et à des pH supérieurs à 7. A des températures de vieillissement élevées, supérieures à 80°C, il se forme une boehmite indésirable dans la phase d'alumine.

L'étape de vieillissement susmentionnée est importante pour le développement de la résistance physique et la chimie de la phase alumine des agglomérats avant l'activation. Le vieillissement est la recristallisation de l'alumine activée (gamma) de nouveau en phases d'hydroxyde d'aluminium de pseudoboehmite, boehmite, bayerite ou gibbsite. Certaines propriétés du produit activé final, comprenant la résistance à l'écrasement et les propriétés de microstructure, sont liées à l'étendue de la recristallisation ou de la réhydratation et également au type et au degré de cristallinité.

Par exemple, l'homme de l'art peut utiliser l'un des trois types de vieillissement : (1) naturel, (2) à la vapeur d'eau et (3) par immersion dans l'eau. Pour le vieillissement naturel, les agglomérats sont conservés dans des récipients étanches à l'humidité, et on laisse l'eau contenue dans l'agglomérat réhydrater une partie de l'alumine gamma. L'addition d'eau à un récipient chaud fermé contenant les agglomérats est appelée vieillissement à la vapeur d'eau et permet une réhydratation supplémentaire. Dans le vieillissement par immersion, les agglomérats sont immergés dans un milieu aqueux. Le vieillissement par immersion permet une réhydratation maximale de l'alumine gamma en hydroxydes.

L'alumine vieillie peut ensuite être activée par l'un quelconque d'un certain nombre de procédés connus de l'homme de l'art. Un procédé qui fournit une bonne alumine activée consiste à exposer l'alumine vieillie à une température comprise entre 350 et 900°C pendant de 30 minutes à environ 4 heures, des températures de 400 à 500°C pendant 2 à 4 heures et dans des conditions typiques. L'activation finale proprement dite, comme l'activation de la poudre et le vieillissement en billes des agglomérats, est important pour obtenir un catalyseur de Claus ayant une faible perte au feu mais une surface spécifique élevée. Cette alumine activée peut ensuite être activée dans un appareil de transformation de Claus classique.

L'alumine activée de la présente invention peut également être utilisée comme base de catalyseur (support de catalyseur) à laquelle on peut ajouter de petites quantités de composés dont on sait qu'ils améliorent les propriétés spécifiques du catalyseur. De tels additifs comprennent les composés du molybdène, du cobalt, du nickel, du fer, de l'uranium, du calcium, du zinc, du titane et d'autres connus de l'homme de l'art.

Les catalyseurs selon l'invention peuvent être utilisés dans un lit fixe ou mobile ou dans un lit fluide ou avec une suspension dans l'air, les dimensions des grains de constituant étant adaptées au cas particulier.

L'invention ayant ainsi été décrite, les exemples suivants peuvent aider à mieux comprendre cette invention.

Exemple 1

5 On essaie dans un appareil de transformation Claus de laboratoire de l'alumine activée ayant les propriétés indiquées ci-dessous :

	Al ₂ O ₃ (400 à 1100°C)	92,2 % en poids
	Na ₂ O (400 à 1100°C)	1,00 % en poids
10	Perte au feu (400 à 1100°C)	6,58 % en poids
	Surface spécifique	264 m ² /g (BET)

Quand on met en route le transformateur catalytique de Claus à l'échelle du laboratoire, on a découvert de façon inattendue que le catalyseur d'alumine activée
15 prend du poids pendant que le réacteur se trouve au-dessus du point de rosée du soufre. Le gain de poids est attribuable à la chimisorption de SO₂ sur le catalyseur.

Dans cette expérience particulière, le catalyseur d'alumine activée est placé dans le réacteur et purgé
20 avec de l'azote sec exempt d'oxygène à 316°C pendant 16 heures. Ce mode opératoire stabilise la surface spécifique et le poids de l'alumine activée et élimine la totalité de H₂O et O₂ adsorbés. Puis on purge le réacteur avec de l'anhydride sulfureux pur à une vitesse
25 spatiale de 200 h⁻¹, et l'on mesure le gain de poids en fonction du temps à 316°C. Les résultats sont les suivants :

	Minutes cumulées	g de SO ₂ pour 100 g de catalyseur	% de gain total (en poids)
30	0	0	0
	15	2,84	81,8
	30	2,96	85,3
	45	3,10	89,3
	60	3,17	91,4
35	90	3,34	96,3
	120	3,44	99,1
	150	3,44	99,1
	180	3,47	100,0
	210	3,47	100,0

Mc

On peut voir qu'une proportion importante du gain de poids est obtenue en un temps relativement court, mais 3 heures sont choisies comme la durée de sorption de référence normale. Une purge d'azote à 316°C pendant plusieurs heures ne diminue pas le gain de poids, ce qui indique que l'adsorption n'est pas une simple adsorption physique mais une chimisorption.

La quantité de SO₂ ayant subi une chimisorption à 316°C, en grammes pour 100 g de catalyseur, est donnée par l'équation suivante :

$$CS = 0,00838 A + 0,466 L - 0,856 N - 1,04$$

où CS est la chimisorption exprimée en grammes de SO₂ pour 100 g de Al₂O₃ ; A est la surface spécifique du catalyseur en m²/g (BET) ; L est la perte au feu en pourcentage pondéral de 400 à 1100°C ; et N est le pourcentage pondéral de Na₂O présent (sur la base du produit calciné à 1100°C). Les valeurs prévues correspondent aux valeurs mesurées à ± 0,17.

On calcule ensuite le pourcentage de transformation en soufre selon l'équation :

$$\% \text{ de transformation en soufre} = 87,5 - 1,86 (SO_2)$$

où SO₂ est le pourcentage pondéral de SO₂ ayant subi une chimisorption sur le catalyseur. Cette valeur calculée correspond exactement à la valeur mesurée de 81,0 % de transformation en soufre.

Exemples 2-9

On essaie de la même manière que dans l'Exemple 1 des échantillons d'alumine activée dans lesquels on utilise diverses surfaces spécifiques, pertes au feu et pourcentages pondéraux de Na₂O. Les résultats sont résumés dans le Tableau I ci-dessous.

Exemples 10-16

Ces exemples étudient de façon plus précise la relation entre la transformation de Claus (c'est-à-dire la transformation en soufre) et la chimisorption de SO_2 à 316°C . Les conditions de fonctionnement exactes sont indiquées ci-dessous. On utilise divers échantillons d'alumine activée dans un appareil de transformation de Claus classique, et l'on mesure et l'on calcule le pourcentage de transformation en soufre à l'aide de l'équation décrite ci-dessus. Les résultats sont résumés dans le Tableau II et représentés graphiquement sur la Figure 2.

		TABLEAU II		
15	N° de l'échantillon	% en poids de SO_2 sur le catalyseur	% de transformation en S	
			Réelle	Prévue
	10	2,03	83,5	83,7
	11	2,96	82,0	82,0
	12	3,62	81,4	80,8
20	13	3,41	81,1	81,2
	14	4,34	79,4	79,4
	15	5,34	77,3	77,6
	16	6,05	76,3	76,3

On peut voir d'après les résultats du Tableau II que les valeurs calculées du pourcentage de transformation en soufre correspondent à celles réellement mesurées à $\pm 0,3\%$.

	Température du catalyseur	316°C
	Rapport $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$	2,02
30	Vitesse spatiale horaire des gaz à 0°C et 1 atm	4130 h^{-1}
	N_2	90,26 % en mole
	H_2S	6,51 % en mole
	SO_2	3,23 % en mole
35	Catalyseur	Alumine activée de 2,36-4,7 mm (3,57 mm)
	Réaction	$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3/X \text{ S}_x$

Exemples 17-18

Ces exemples illustrent l'effet de la température du réacteur sur la transformation de COS en soufre obtenu quand on utilise un catalyseur d'alumine activée. Les conditions d'essai pour chacun des exemples sont les suivants :

	Température du catalyseur	225-400°C
	Vitesse spatiale horaire	
10	des gaz à 0°C et 1 atm	1000 h ⁻¹
	N ₂	92,35 % en mole
	COS	1,08 % en mole
	SO ₂	<u>6,57 % en mole</u>
		100,00 % en mole
15	Catalyseur	Alumine activée de 1,17 à 1,4 mm (1,30 mm)



L'alumine de l'Exemple 17 a une surface spécifique de 315 m²/g (BET), une perte au feu (400 à 1100°C) de 5,4 % en poids et une teneur en Na₂O de 0,35 % en poids. La transformation en soufre obtenue aux diverses températures essayées est représentée graphiquement sur la Figure 3 par la courbe numérotée 17.

L'alumine de l'Exemple 18 a une surface spécifique de 315 m²/g (BET), une perte au feu (400-1100°C) de 2,2 % en poids et une teneur en Na₂O de 0,35 % en poids. La transformation en soufre (pourcentage) obtenue aux températures essayées est représentée graphiquement sur la Figure 3 par la courbe numérotée 18.

La Figure 3 montre que l'alumine activée ayant une plus faible perte au feu (400 à 1100°C) transforme davantage de COS en S à des températures nettement inférieures qu'une alumine ayant une perte au feu (400 à 1100°C) de presque 6,0 % en poids, valeur typique de l'alumine couramment utilisée dans le domaine. En fait, on peut voir que l'alumine activée de l'Exemple 18 transforme COS en soufre pratiquement à 100 % à environ 330°C, alors que l'alumine activée de l'Exemple 17 nécessite une température d'environ 375°C pour obtenir des résultats comparables.

Me

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur d'alumine activée et d'oxyde de sodium, convenant pour enlever le soufre et les composés soufrés des gaz, le catalyseur ayant une résistance accrue à l'empoisonnement par les sulfates et une activité catalytique accrue, le catalyseur ayant une surface spécifique supérieure à 100 m²/g (BET), de préférence supérieure à 300 m²/g (BET) ; et ayant :
- 5
- 10 (1) une quantité significative d'oxyde de sodium supérieure à 0,50 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), et une perte au feu (400 à 1100°C) de moins de 6,0 % en poids ; ou
- (2) de l'oxyde de sodium en quantité supérieure à 0,10 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), et une perte au feu (400 à 1100°C) relativement faible inférieure à 4,0 % en poids.
- 15
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de sodium est présent en quantité allant jusqu'à 2,5 % en poids et de préférence en quantité supérieure à 1,0 % en poids.
- 20
3. Catalyseur selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la perte au feu est inférieure à 5,0 % en poids, de préférence inférieure à 4,0 % en poids et mieux encore est comprise entre 2,0 et 4,0 % en poids.
- 25
4. Procédé de production d'un catalyseur d'alumine activée convenant pour l'utilisation dans un procédé de Claus et ayant une résistance accrue à l'empoisonnement par les sulfates et une activité catalytique accrue,
- 30
- procédé caractérisé en ce qu'il consiste :
- (a) à calibrer de l'alumine jusqu'à une granulométrie moyenne d'environ 10 microns ou moins ;
- (b) puis à activer rapidement les particules d'alumine calibrées par exposition à des températures relativement élevées supérieures à 300°C, pendant moins d'une minute ;
- 35
- (c) à agglomérer l'alumine activée en présence d'eau ;

(d) à vieillir les agglomérats d'alumine en présence d'eau pour réhydrater l'alumine ; et

(e) à activer l'alumine vieillie par exposition à des températures relativement élevées supérieures à 350°C, le catalyseur d'alumine activée produit ayant une surface spécifique supérieure à 100 m²/g (BET) ; et ayant :

(1) de l'oxyde de sodium présent en quantité supérieure à 0,50 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), et une perte au feu (400 à 1100°C) de moins de 6,0 % en poids, ou

(2) de l'oxyde de sodium en quantité supérieure à 0,10 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), et une perte au feu (400 à 1100°C) de moins de 4,0 % en poids.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le choix, comme alumine de départ, d'un composé de l'alumine qui peut être traité pour fournir un catalyseur d'alumine ayant une teneur en oxyde de sodium supérieure à 0,50 % en poids, et qui comprend de préférence le choix comme alumine de départ d'un composé d'alumine qui a une concentration relativement élevée en composés du sodium.

6. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que les particules d'alumine calibrées sont rapidement activées par exposition à des gaz à température relativement élevée.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4, 5 et 6, caractérisé en ce que les agglomérats d'alumine sont vieillis par immersion dans l'eau.

8. Procédé d'enlèvement du soufre et des composés soufrés à partir de gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et des composés carbone-soufre, le procédé consistant à mettre les gaz en contact à une température comprise entre 25 et 400°C, avec un catalyseur d'alumine activée ayant une surface spécifique supérieure à 100 m²/g (BET), et de préférence supérieure à 300 m²/g (BET) ; et ayant :

091420

091420

21

(1) une quantité significative d'oxyde de sodium supérieure à 0,50 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), et une perte au feu (400 à 1100°C) relativement faible inférieure à 6,0 % en poids ; ou

(2) une quantité significative d'oxyde de sodium supérieure à 0,10 % en poids (sur la base du produit calciné à 1100°C), et une perte au feu (400 à 1100°C) relativement faible de moins de 4,0 % en poids.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'oxyde de sodium du catalyseur est présent en quantité allant jusqu'à 2,5 % en poids.

10. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la perte au feu est inférieure à 5,0 % en poids, de préférence inférieure à 4,0 % en poids et est de préférence encore comprise entre 2,0 et 4,0 % en poids.

ORIGINAL EN VINGT
DEUX PAGES COMPORTANT
ZERO MOT NUL ET ZERO MOT
RAJOUTE.

Par procuration de la Société dite
ALUMINUM COMPANY OF AMERICA
LA SOCIETE LANGNER PARRY
C/o M. Frank Seifert
11't Vlietje
2800 MECHELEN
BELGIQUE

le 9 décembre 1957
M. Courme-

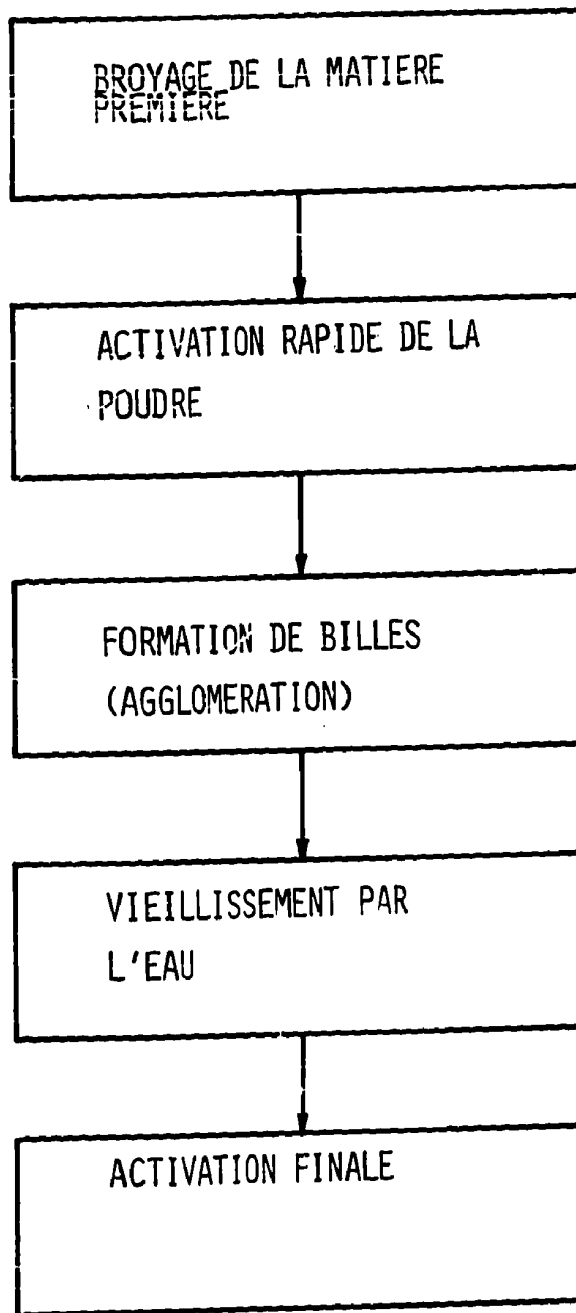


FIG. 1

ORIGINAL

Par procuration de la Société dit
ALUMINUM COMPANY OF AMERICA
LA SOCIETE LANGNER PARRY

le 17 décembre 1957
N. Cornu -

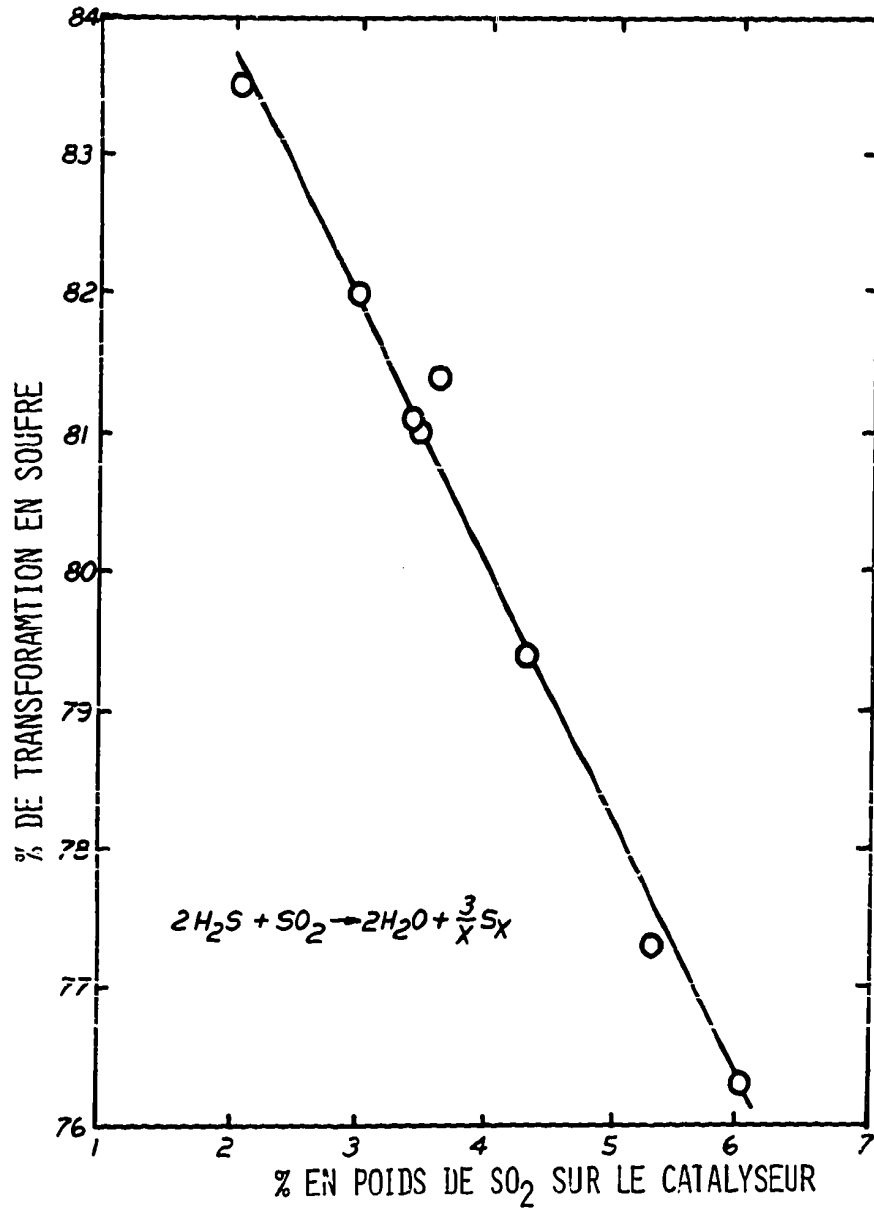


FIG. 2

ORIGINAL

Par procuration de la Société dite:
ALUMINUM COMPANY OF AMERICA
LA SOCIÉTÉ LANGNER PARRY

le 17 décembre 1957
M. Courau-

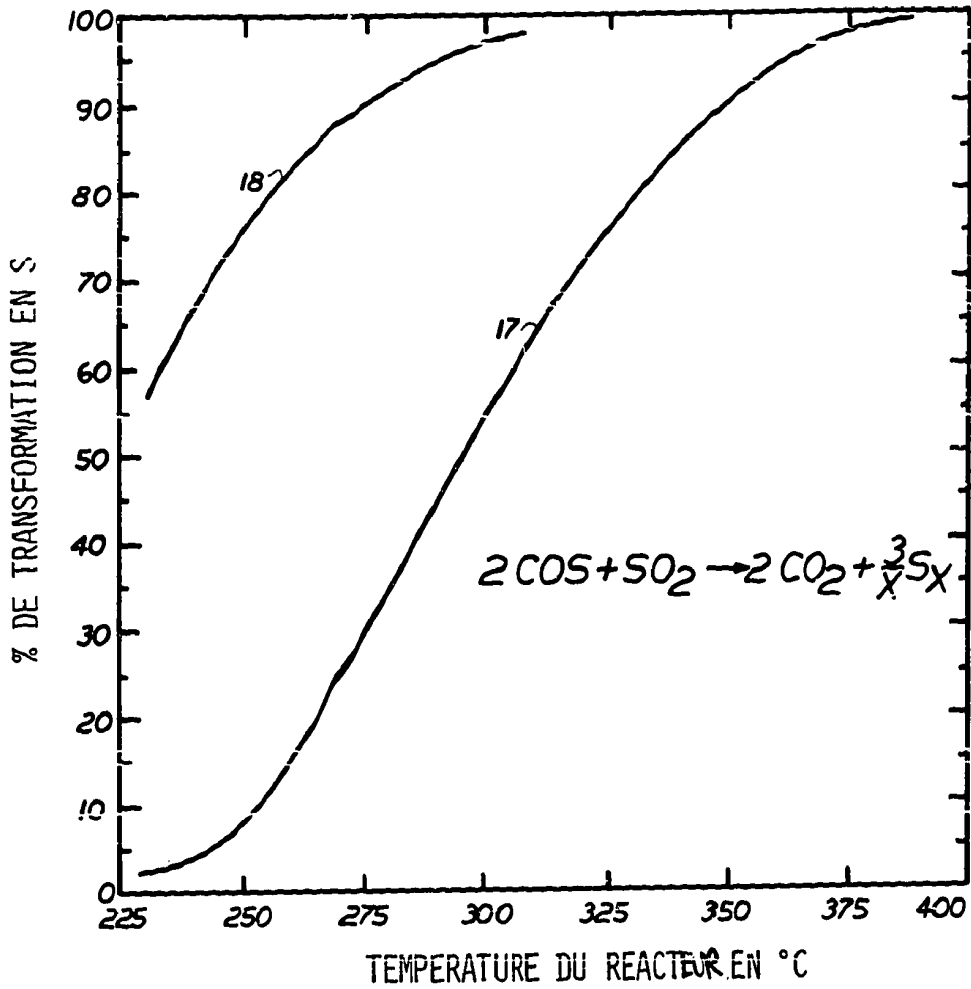


FIG. 3

ORIGINAL

Par procuration de la Société dite
ALUMINUM COMPANY OF AMERICA
LA SOCIETE LANGNER PARRY

le 17 décembre 1981
M. Courmes