

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 34220 B1** (51) Cl. internationale : **B01J 23/22**

(43) Date de publication :
02.05.2013

(21) N° Dépôt :
35352

(22) Date de Dépôt :
07.11.2012

(30) Données de Priorité :
12.04.2010 EP 10159670.8

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/IB2011/051570 12.04.2011

(71) Demandeur(s) :
BASF SE, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE)

(72) Inventeur(s) :
KRÄMER, Michael ; SCHUBERT, Markus ; LAUTENSACK, Thomas ; HILL, Thomas ; KÖRNER, Reinhard ; ROSOWSKI, Frank ; ZÜHLKE, Jürgen

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

(54) Titre : **CATALYSEUR D'OXYDATION DE SO2 EN SO3**

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur d'oxydation de SO

PF 70520

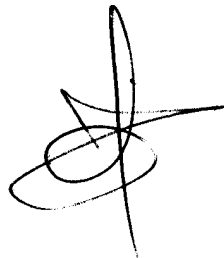
Catalyseur d'Oxydation de SO_2 en SO_3

5

Résumé

L'invention concerne un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 et aussi un procédé pour le produire et son utilisation dans un procédé d'oxydation de SO_2 en SO_3 .

(P.V. 35352)



VINGT SEPTIÈME ET DERNIER FEUILLET
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
RABAT, LE 07.01.80/82

02 MAI 2013

PF 70520

Catalyseur d'Oxydation de SO_2 en SO_3

5

L'invention concerne un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 et aussi un procédé pour le produire et son utilisation dans un procédé d'oxydation de SO_2 en SO_3 .

10

L'acide sulfurique est aujourd'hui presque exclusivement obtenu par l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) en trioxyde de soufre (SO_3) dans le procédé de contact/double contact avec hydrolyse ultérieure. Dans ce procédé, le SO_2 est oxydé en SO_3 par l'intermédiaire d'oxygène moléculaire sur des catalyseurs comprenant du vanadium dans une pluralité de couches adiabatiques (lits) disposés en série. La teneur en SO_2 du gaz d'alimentation est habituellement dans la gamme allant de 0,01 à 50% en volume et le rapport de O_2/SO_2 est dans la gamme allant de 0,5 à 5. Une source d'oxygène préférée est l'air. Une partie du dioxyde de soufre est mise en réaction dans les lits individuels, avec le gaz dans chaque cas étant refroidi entre les lits individuels (procédé contact). Le (SO_3) formé peut être extrait du courant gazeux par absorption intermédiaire dans le but d'obtenir une meilleure conversion totale (procédé du double contact). La réaction est, selon le lit, réalisée dans un intervalle de températures allant de 340°C à 680°C , la température maximale diminuant avec le nombre de lits croissant en raison de la teneur décroissante en SO_2 .

15

20

25

30

Les catalyseurs commerciaux contemporains comprennent généralement le composant actif le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) avec des oxydes de métaux alcalins (M_2O), en particulier l'oxyde de potassium K_2O , mais aussi l'oxyde de sodium Na_2O et/ou l'oxyde de césium Cs_2O , et aussi du sulfate. Les oxydes poreux tels que le dioxyde de silicium SiO_2 sont généralement utilisés comme supports pour les composants mentionnés ci-dessus. Dans les conditions réactionnelles, une masse fondue de pyrosulfate de métal alcalin est formée sur le matériau de support et le composant actif s'y dissout sous forme de complexes d'oxo sulfates (Catal. Rev.- Sci. Eng., 1978, vol 17(2), pages 203 à 272). Le catalyseur est désigné sous le nom de catalyseur supporté en phase liquide.

Les teneurs en V_2O_5 sont généralement de l'ordre de 3 à 10% en poids, et la teneur en oxydes de métaux alcalins sont, selon les espèces utilisées et la combinaison de différents métaux alcalins, de l'ordre de 6 à 26% en poids, avec le rapport molaire du métal alcalin au vanadium (rapport M/V) étant généralement de l'ordre de 2 à 5,5. La teneur en K_2O est habituellement dans la gamme de 7 à 14% en poids et la teneur en sulfate est dans la plage allant de 12 à 30% en poids. En outre, l'utilisation de nombreux autres éléments supplémentaires, par exemple le chrome, le fer, l'aluminium, le phosphore, le manganèse et le bore, a été signalée. Comme matériau de support poreux, on utilise principalement le SiO_2 .

Ces catalyseurs sont généralement produits à l'échelle industrielle en mélangeant des solutions ou suspensions aqueuses des divers composants actifs, par exemple des composés de vanadium appropriés (le V_2O_5 , le vanadate d'ammoniaque, les vanadates de métaux alcalins ou les sulfates de vanadyle) avec des sels de métaux alcalins (nitrates, carbonates, oxydes, hydroxydes, sulfates), parfois avec de l'acide sulfurique et d'autres composants qui peuvent fonctionner comme des agents porogènes ou des lubrifiants, par exemple le soufre, l'amidon ou le graphite avec le matériau de support. La composition visqueuse obtenue est traitée pour donner les corps moulés souhaités dans l'étape suivante, et enfin soumis à un traitement thermique (séchage et calcination).

Les propriétés du catalyseur sont déterminées en premier lieu par la teneur en composition active, le type et la quantité du métal alcalin utilisé, le rapport M/V et l'utilisation de tous les autres promoteurs et en second lieu également par le type de matériau de support utilisé. Un matériau de support qui est stable dans les conditions de la réaction permet d'augmenter la zone de surface de la masse fondue et donc le nombre de complexes de composants actifs dissous accessibles. La structure des pores du matériau de support est d'une importance capitale ici. Les petits pores stabilisent l'état liquide et donc réduisent le point de fusion de la masse fondue du sel (React. Kinet. Catal. Lett., 1986, vol. 30 (1), pages 9 à 15) et produisent également une zone de surface particulièrement élevée. Les deux effets conduisent à une réactivité accrue

dans la plage de températures inférieures, c'est-à-dire en fonction de l'affectation dans DD92905, dans la plage de températures $<400^{\circ}\text{C}$. Les grands pores présentent un intérêt particulier à haute température (températures de réaction $>440^{\circ}\text{C}$) afin d'éviter la limitation de transport.

Indépendamment de l'activité catalytique d'un catalyseur, sa longévité est également d'une importance capitale. La durée de vie est influencée d'abord par des poisons qui pénètrent dans le réacteur à la fois de l'extérieur en même temps que le gaz d'alimentation et s'accumulent progressivement dans le lit et également par l'intermédiaire d'impuretés qui sont comprises dans les matériaux de départ tels que le support de dioxyde de silicium et deviennent mobiles dans des conditions réactionnelles et peuvent réagir avec les ions sulfate et ont par conséquent un effet néfaste sur les propriétés du catalyseur. Des exemples de telles impuretés sont des composés de métaux alcalino-terreux (par exemple des composés de calcium), des composés de fer ou des composés d'aluminium. En outre, le catalyseur peut aussi tout simplement suinter dans des conditions extrêmes et donc perdre progressivement sa zone de surface active. La chute de pression sur le lit est également d'une importance très particulière; celle-ci devrait être très faible et augmenter très peu au cours de la durée de vie du catalyseur. À cette fin, il est nécessaire pour un catalyseur fraîchement produit d'avoir de très bonnes propriétés mécaniques. Les paramètres typiques mesurés à cet effet sont, par exemple, la résistance à l'abrasion ou la résistance à la pénétration d'un couteau (dureté de

coupe). En outre, la densité tassée du catalyseur joue également un rôle essentiel, puisque c'est seulement ainsi qu'on peut s'assurer qu'une masse nécessaire, particulière de composition active est introduite dans le volume de réacteur donné.

En tant que matières inertes pour des catalyseurs d'acide sulfurique commerciaux, on utilise principalement des matériaux poreux, peu coûteux à base de SiO_2 . Aussi bien les variantes synthétiques de SiO_2 ainsi que les formes naturelles de SiO_2 sont utilisées ici.

Les variantes synthétiques permettent généralement les propriétés de support désirées telles que la structure des pores ou la stabilité mécanique à régler de manière appropriée. Le document RU 2186620 décrit, par exemple, l'utilisation d'un gel de silice précipité comme support pour un catalyseur d'acide sulfurique. Le document DE 1235274 décrit un procédé de l'oxydation de SO_2 utilisant un catalyseur à base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, dans lequel les catalyseurs ayant une microstructure de pores adaptée de manière appropriée sont utilisés à différentes températures de travail. Ces composés peuvent être obtenus, par exemple, par l'utilisation de certains composants synthétiques de SiO_2 tels que le verre soluble silicate de sodium précipité. Le document SU 1616-688 décrit l'utilisation de SiO_2 amorphe synthétique ayant une aire de surface élevée. Toutefois, ces composants présentent l'inconvénient de production et de matériaux de coûts relativement élevés.

5

10

15

20

25

30

Pour cette raison, les dioxydes de silicium d'origine naturelle (appelés également kieselguhr ou diatomite), qui en tant que produit naturel peuvent être obtenus beaucoup moins chers mais s'écartent souvent en fonction de leurs propriétés de l'optimum désiré, sont fréquemment utilisés dans la pratique industrielle. Les auteurs de SU 1803180 utilisent le kieselguhr comme support pour un tel catalyseur. Le document CN 1417110 décrit un catalyseur de l'oxydation de SO_2 qui est basé sur V_2O_5 et K_2SO_4 et dans lequel le kieselguhr utilisé provient d'une province particulière en Chine.

Les propriétés d'un catalyseur acide sulfurique peuvent également être influencées par le type de prétraitement du matériau de support naturel pur. Fedoseev et al. rapportent, par exemple, la modification de la structure des pores (décalage du maximum à de plus petits pores) d'un catalyseur acide sulfurique à base de vanadium par broyage mécanique du kieselguhr (Sbornik Nauchnykh Trudov - Rossiiskii Khimiko-Tekhnologicheskii Universitet im D. I. Mendeleeva (2000), (178, Protsessy i Materialy Khimicheskoi Promyshlennosti), 34-36 CODEN: SNTRCV). Il en résulte une stabilité mécanique améliorée. Les inconvénients de cette modification sont d'une part l'utilisation d'une étape de travail supplémentaire (broyage du support pendant 12 h) et d'autre part la réduction de l'activité catalytique qui en résulte.

Le document SU 1824235 décrit un catalyseur de l'oxydation de SO_2 en SO_3 d'un procédé à haute température, dans lequel

le support de kieselguhr utilisé comprend 10 à 30% en poids de minéraux argileux et il est calciné à partir de 600 à 1000°C, puis broyé avant mélange avec les composants actifs proprement dits, où au moins 40% du kieselguhr calciné a un diamètre particulaire <10 µm. Dans cet exemple, aussi, une étape de travail supplémentaire (broyage) est nécessaire.

Plusieurs documents décrivent l'optimisation des propriétés du catalyseur par l'utilisation conjointe des variantes naturelles et synthétiques de SiO₂. Le document DE 400609 décrit un catalyseur pour l'oxydation de SO₂, qui comprend des composés de vanadium et des composés de métaux alcalins sur un matériau de support ayant une structure poreuse définie, dans lequel différents composants de SiO₂ ayant différents diamètres poreux sont mélangés entre eux dans des rapports définis de telle sorte que le support obtenu ait une proportion élevée de pores ayant un diamètre <200 nm. Une approche similaire est adoptée dans les documents WO 2006/033588, WO 2006/033589 et RU 2244590. Là, les catalyseurs pour l'oxydation de SO₂, qui sont basés sur le V₂O₅, les oxydes de métaux alcalins, l'oxyde de soufre et le SiO₂ et ont une distribution poreuse oligomodale adaptée à la plage de températures de travail respectives sont décrits. Une telle microstructure de pores définie peut être réglée, par exemple, en combinant du dioxyde de silicium synthétique avec du kieselguhr naturel. Le document RU 2080176 décrit un effet positif sur la dureté et l'activité d'un catalyseur d'acide sulfurique sur la base de V₂O₅/K₂O/SO₄/SiO₂ par une addition de résidus de SiO₂ obtenus dans la production de silicium pour le kieselguhr.

MA 34220B1

Un effet similaire est trouvé dans le document SU 1558-463 à la suite de l'addition de sols de silice au kieselguhr.

5 Les brevets US 1952057, FR 691356, GB 337761 et GB 343441 décrivent l'utilisation combinée de kieselguhr naturel avec le SiO₂ synthétique sous la forme des verres solubles silicate de potassium appropriés. Le composant de silicium synthétique est appliqué à partir d'une solution aqueuse au kieselguhr, par exemple par précipitation, de sorte que le
10 résultat final soit constitué de particules de kieselguhr recouvertes de SiO₂ qui peuvent être imprégnées des composants actifs appropriés. Les catalyseurs ainsi produits présentent des propriétés améliorées telles que la dureté ou l'activité catalytique.

15 Le document DE 2500264 décrit un catalyseur à base de vanadium pour l'oxydation de SO₂, où un mélange de kieselguhr avec de l'amiante et de la bentonite est mélangé avec une solution de verre soluble silicate de potassium et
20 il est ensuite utilisé comme composant de support ayant une plus grande stabilité mécanique.

25 Indépendamment de l'utilisation exclusive de variantes synthétiques ou naturelles de SiO₂ ou l'utilisation d'un mélange de variantes synthétiques ou naturelles de SiO₂, il est également possible d'utiliser des mélanges de différentes variantes naturelles de SiO₂. Jiru et Brüll décrivent la modification de la structure des pores d'un type particulier de kieselguhr par l'addition de 30% en
30 poids de résidus de kieselguhr grossier à partir du même

support, ce qui a conduit à un changement dans le diamètre
moyen des pores de 56 nm à 80 nm (Chemicky prumysl (1957),
7, 652-4 CODEN: CHPUA4; ISSN: 0009-2789). PL 72384
revendique un support de SiO₂ basé sur du kieselguhr
naturel pour un catalyseur de vanadium, dans lequel 20-35%
des particules du support sont de l'ordre de 1 à 5 µm, 10-
25% sont dans la plage de 5 à 10 µm, 10-25% sont dans la
plage de 20 à 40 µm, 10-25% sont dans la plage de 40 à 75
µm et 1-7% sont supérieures à 75 µm et le support est
réalisé par calcination du kieselguhr à 900°C avec mélange
ultérieur avec du kieselguhr non calciné dans un rapport de
1:1 à 1:4. Le document DE 2640169 décrit un catalyseur
d'acide sulfurique à base de vanadium qui a une stabilité
et une efficacité élevées et dans lequel une terre de
diatomées d'eau douce finement divisée comprenant au moins
40% en poids d'une terre de diatomées calcinée formée à
partir des algues siliceuses *Melosira granulata* est utilisé
comme support, où la terre de diatomées a été calcinée à
une température dans la gamme de 510 à 1010°C avant le
mélange avec le composant actif, des accélérateurs et des
promoteurs appropriés. Les catalyseurs ainsi produits
présentent une activité catalytique et une stabilité
mécanique supérieures à celles des catalyseurs qui
contiennent exclusivement de la terre de diatomées
correspondante sous forme non calcinée et/ou non broyée,
indépendamment du fait que la proportion de la terre de
diatomées à broyer est broyée avant ou après calcination.

Il est donc connu que les terres de diatomées du même type
qui ont été soumises à des prétraitements différents

peuvent être mélangées entre elles ou avec des composants synthétiques de SiO₂ dans le but d'optimiser les propriétés des catalyseurs d'acide sulfurique. Les inconvénients de l'utilisation des mélanges de kieselguhrs calcinés et non calcinés comme supports de catalyseurs d'acide sulfurique sont d'une part la nécessité d'une étape de procédé (calcination de la terre de diatomées) et d'autre part la conversion possible de la forme amorphe de SiO₂ dans la modification de la cristobalite qui est problématique en termes de santé humaine.

Les terres de diatomées (également connues sous le nom kieselguhrs) sont des écailles de dioxyde de silicium d'origine naturelle d'algues siliceuses fossiles (diatomées), qui sont généralement classées en fonction de la structure des algues siliceuses sur lesquelles elles sont basées (cf. Adl et al., Journal of Eukaryotic Microbiology, 2005, vol. 52, page 399). Cette classification est basée sur l'architecture des écailles siliceuses des algues (frustule), c'est-à-dire par exemple sur la base de leur taille ou leur symétrie. Sur la base de cette symétrie, les algues siliceuses peuvent être classées en centrales à symétrie radiale et pennales à symétrie bilatérale. Les pennales sont en outre différenciées en fonction de la présence d'un raphé, un organe de déplacement, et aussi de sa configuration. Les centrales sont en outre classées en fonction de la forme des cellules en vue en plan: il y a, par exemple, des variantes en forme de plaques comme les Coscinodicineae, qui se caractérisent par une géométrie en forme de plaque ronde (en vue en plan) sans projections,

avec la hauteur étant inférieure au diamètre de la coquille, et ont une vue latérale convexe. Il y a aussi des diatomées qui ont une coquille souvent allongée, cylindrique et apparaissent généralement rectangulaires en vue de côté, par exemple les types *Aulacoseira* ou *Melosira*. D'autres représentants des algues siliceuses sont, par exemple, l'*Asterionella* en forme de tige, l'*Eunotia* dont la longue coquille est courbée, le *Navicula* en forme de bateau ou le *Nitzschia* allongé.

Fait intéressant, les types de structures trouvées dans les gisements connus de terres de diatomées sont très uniformes, de sorte que dans une terre de diatomées particulière, essentiellement une seule forme d'algues siliceuses peut être reconnue. Les terres de diatomées disponibles dans le commerce du type Celite 209 (Californie), Celite 400 (Mexique), Masis (Arménie), AG-WX1 (Chine), AG-WX3 (Chine), CY-100 (Chine) ont, par exemple, principalement des structures en forme de plaques (qui proviennent, par exemple, des *Coscinodictyaceae*), tandis que les matériaux du type MN, FN2-Z ou LCS exploités en Amérique du Nord (dans le Nevada ou l'Oregon) par EP Minerals LLC comprennent principalement des formes cylindriques (*Melosira*). Les Figures 1 et 2 montrent des micrographies à balayage électronique de terres de diatomées disponibles dans le commerce (Masis et Celite 400) qui sont basées principalement sur les algues siliceuses en forme de plaques. La Figure 3 montre une micrographie correspondante d'une terre de diatomées dérivée d'algues siliceuses cylindriques du type *Melosira*.

En outre, les terres de diatomées qui ne présentent pas les symétries décrites ci-dessus sont également présentes, par exemple, la terre de diatomées en forme de tige du type Diatomite 1 qui se trouve au Pérou et exploitée par Mineral Resources Co. ou du type Tipo en forme de tige exploitée par CIEMIL au Brésil. La Figure 4 montre une micrographie à balayage électronique d'une terre de diatomées correspondante (Diatomite 1).

C'était un objet de la présente invention de fournir un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 , qui peut être utilisé dans une très large plage de températures et peut être produit de façon très économique et a, en particulier, une stabilité mécanique améliorée.

Ce but est atteint par un catalyseur comprenant un support contenant au moins deux différentes terres de diatomées non calcinées, qui proviennent de différents gisements géographiques et donc de différents types de structures d'algues siliceuses.

L'invention propose donc un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 , qui comprend une substance active comprenant du vanadium, des composés de métaux alcalins et du sulfate appliqués sur un support comprenant de la terre de diatomées d'origine naturelle, dans lequel le support comprend au moins deux différentes terres de diatomées non calcinées d'origine naturelle qui diffèrent en fonction du type de structure des algues siliceuses dont elles sont dérivées.

Un mode de réalisation préféré de l'invention est un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 , qui comprend une substance active comprenant du vanadium, des composés de métaux alcalins et du sulfate appliqués à un support
5 comprenant de la terre de diatomées d'origine naturelle, dans lequel le support comprend au moins deux différentes terres de diatomées non calcinées d'origine naturelle qui diffèrent en fonction du type de structure des algues siliceuses dont elles sont dérivées, où les différents
10 types de structure sont choisis parmi le groupe constitué de types de structures en forme de plaques, cylindriques et en forme de tiges.

Les catalyseurs de l'invention présentent des propriétés
15 sensiblement meilleures, en particulier une meilleure stabilité mécanique, que les catalyseurs connus à ce jour.

Aux fins de l'invention, une terre de diatomées est affectée au type de structure des algues siliceuses à partir desquelles elle est dérivée, avec la forme de
20 l'algue siliceuse mère étant susceptible d'être reconnue principalement dans une micrographie électronique. Des exemples de micrographies électroniques de différentes terres de diatomées en forme de plaques, cylindriques ou en
25 forme de tiges qui présentent essentiellement une forme d'algue siliceuse sont indiqués dans les figures 1 à 4.

Les terres de diatomées appropriées pour la production des catalyseurs de l'invention doivent avoir une teneur en
30 oxyde d'aluminium Al_2O_3 inférieure à 5% en poids, de

préférence inférieure à 2,6% en poids et en particulier moins de 2,2% en poids. Leur teneur en oxyde de fer(III) Fe_2O_3 doit être inférieure à 2% en poids, de préférence inférieure à 1,5% en poids et en particulier moins de 1,2% en poids. Leur teneur totale en oxydes de métaux alcalino-terreux (oxyde de magnésium MgO + oxyde de calcium CaO) doit être inférieure à 1,8% en poids, de préférence inférieure à 1,4% en poids et en particulier moins de 1,0% en poids.

Aux fins de la présente invention, la terre de diatomées non calcinée est une terre de diatomées qui n'a pas été traitée à des températures supérieures à $500^{\circ}C$, de préférence pas au-dessus de $400^{\circ}C$ et en particulier pas au-dessus de $320^{\circ}C$, avant le mélange avec les composants actifs. Un trait caractéristique de la terre de diatomées non calcinée est que le matériau est essentiellement amorphe, c'est-à-dire la teneur en cristobalite est $<5\%$ en poids, de préférence $<2\%$ en poids et de manière particulièrement préférée $<1\%$ en poids (déterminée par l'analyse par diffraction des rayons X).

Le diamètre moyen des pores en fonction du volume (c'est-à-dire le diamètre des pores au-dessus et au-dessous duquel dans chaque cas se trouvent 50% du volume total de pores, déterminés au moyen de la porosimétrie au mercure) des différentes terres de diatomées qui peuvent être utilisées aux fins de la présente invention doit être dans la plage allant de $0,1 \mu m$ à $10 \mu m$, de préférence de $0,5 \mu m$ à $9 \mu m$, et en particulier de $0,7 \mu m$ à $7 \mu m$. Le diamètre moyen des

pores en fonction du volume de mélanges selon l'invention de terres de diatomées non calcinées doit être dans la plage allant de 0,5 μm à 9 μm , de préférence de 0,8 à 7 μm et en particulier de 0,9 à 5 μm . Ici, la forme de la distribution de la taille des pores des mélanges selon l'invention peut s'écarter sensiblement de celle des terres de diatomées individuelles. Les distributions poreuses oligomodales ou bimodales ou les distributions poreuses monomodales ayant des épaulements prononcés peuvent résulter de certaines combinaisons des différentes terres de diatomées. Le réglage d'un diamètre moyen particulier des pores en fonction du volume dans les limites décrites ci-dessus en mélangeant différentes terres de diatomées dans diverses proportions est en principe possible.

Dans la production des catalyseurs d'acide sulfurique selon l'invention, la rupture partielle des structures de diatomées se produisant à la suite d'une contrainte mécanique au cours de l'étape de mélange ou de l'étape de mise en forme et également l'application de la composition active sur le support de terre de diatomées entraîne un changement dans les diamètres moyens des pores en fonction du volume, de sorte que le catalyseur résultant présente généralement un diamètre moyen des pores en fonction du volume sensiblement inférieur au support parent. Le diamètre moyen des pores en fonction du volume des catalyseurs d'acide sulfurique de l'invention est de l'ordre de 0,1 μm à 5 μm , de préférence de 0,2 μm à 4 μm et en particulier de 0,3 μm à 3,2 μm , avec la forme de la distribution de la taille des pores des catalyseurs dont

les supports sont basés sur des mélanges de terres de diatomées non calcinées étant susceptible d'être réglé par le type et la proportion des différentes terres de diatomées, de telle sorte que les distributions de taille poreuses oligomodales ou bimodales ou les distributions de taille poreuses monomodales ayant des épaulements prononcés puissent également se produire ici.

Les catalyseurs particulièrement bons sont obtenus quand on utilise un matériau de support dans lequel chacune des différentes terres de diatomées comprise est présente dans une proportion sur la base de la masse totale du support d'au moins 10% en poids, de préférence au moins 15% en poids et de manière particulièrement préférée au moins 20% en poids.

Les catalyseurs selon l'invention présentent généralement une dureté de coupe d'au moins 60 N, de préférence d'au moins 70 N, et plus préférentiellement au moins 80 N. Leur abrasion est généralement <4% en poids, de préférence <3% en poids. Leur densité tassée est généralement de l'ordre de 400 g/l à 520 g/l, de préférence de l'ordre de 425 g/l à 500 g/l. Leur porosité (déterminée à l'aide de l'absorption de toluène du matériau) est d'au moins 0,38 ml/g, de préférence d'au moins 0,4 ml/g et de manière particulièrement préférée d'au moins 0,45 ml/g.

Pour déterminer la densité tassée d'un catalyseur, environ 1 litre des corps moulés sont introduits par l'intermédiaire d'un couloir vibrant dans un cylindre de mesure

linéaire en plastique ayant un volume de 2 litres. Ce cylindre de mesure est installé sur un voluménomètre de tassage qui tape pendant un temps défini et par conséquent compacte les corps moulés dans le cylindre de mesure. La densité tassée est finalement déterminée à partir du poids et du volume.

Les propriétés caractéristiques physiques des catalyseurs la dureté de coupe, l'abrasion et la porosité ont été déterminées par des méthodes analogues à celles décrites dans le brevet EP 0019174. L'activité catalytique a été déterminée par la méthode décrite dans le document DE 4000609. Un catalyseur commercial tel que décrit dans le document DE 4000609, exemple 3, a été utilisé comme catalyseur de référence.

L'invention concerne également un procédé pour produire les catalyseurs décrits ci-dessus d'oxydation de SO_2 en SO_3 , dans lequel un support comprenant au moins deux terres de diatomées différentes non calcinées d'origine naturelle qui diffèrent en termes du type de structure des algues siliceuses à partir duquel elles sont dérivées est mélangé avec une solution ou suspension comprenant du vanadium, des composés de métaux alcalins et du sulfate.

Un mode de réalisation préféré de l'invention est un procédé pour produire les catalyseurs décrits ci-dessus d'oxydation de SO_2 en SO_3 , dans lequel un support comprenant au moins deux terres de diatomées différentes non calcinées d'origine naturelle qui diffèrent en termes du type de

structure des algues siliceuses à partir duquel elles sont dérivées, où les divers types de structures sont choisis parmi le groupe constitué de types de structures en forme de plaques, cylindriques et en forme de tiges, est mélangé
5 avec une solution ou suspension comprenant du vanadium, des composés de métaux alcalins et du sulfate.

L'invention concerne également un procédé d'oxydation de SO_2 en SO_3 en utilisant les catalyseurs décrits ci-dessus.
10 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, un mélange gazeux comprenant de l'oxygène et du dioxyde de soufre SO_2 est mis en contact à des températures dans la plage de 340 à 680°C avec le catalyseur, avec au moins une partie du dioxyde de soufre étant convertie en trioxyde de
15 soufre SO_3 .

Exemples:

Toutes les terres de diatomées utilisées dans ce qui suit comprennent moins de 4% en poids d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , moins de 1,5% en poids d'oxyde de fer(III) Fe_2O_3 , et moins de 1,0% en poids d'oxydes de métaux alcalino-terreux (somme d'oxyde de magnésium MgO et d'oxyde de calcium CaO). La proportion de cristobalite cristalline était inférieure à
20 la limite de détection d'environ 1% en poids. La perte sur ignition à 900°C était généralement de l'ordre de 5 à 12% en poids.
25

La synthèse de l'ensemble des catalyseurs a été effectuée
30 par une méthode basée sur le document DE 4000609, exemple

3. La détermination de l'activité du catalyseur a été également réalisée par une méthode basée sur celle décrite dans le document DE 4000609.

5 Exemple 1: Exemple comparatif

10 3,51 kg d'une terre de diatomées du type Masis de Diatomite SP CJSC, Arménie, ont été mélangés avec une suspension composée de 1,705 kg de KOH à la teneur de 40%, 0,575 kg de NaOH à la teneur de 25% et 0,398 kg de polyvanadate d'ammonium à la teneur de 90% et 2,35 kg d'acide sulfurique à la teneur de 48%. 250 g d'une solution aqueuse d'amidon à la teneur de 7,4% en poids ont été ajoutés par la suite, le mélange a été intensivement mélangé et extrudé pour donner
15 des extrudats en forme d'étoile de 11 × 5 mm. Ces extrudats ont été ensuite séchés à 120°C et calcinés à 650°C.

Exemple 2: Exemple comparatif

20 3,926 kg d'une terre de diatomées du type MN de EP Minerals LLC, Reno, Etats-Unis, ont été mélangés avec une suspension composée de 1,701 kg de KOH à la teneur de 40%, 0,563 kg de NaOH à la teneur de 25% et 0,398 kg de polyvanadate d'ammonium à la teneur de 90% et 2,35 kg d'acide sulfurique à la teneur de 48%. 250 g d'une solution aqueuse d'amidon à la teneur de 7,4% en poids ont été ajoutés par la suite, le mélange a été intensivement mélangé et extrudé pour donner
25 des extrudats en forme d'étoile de 11 × 5 mm. Ces extrudats ont été ensuite séchés à 120°C et calcinés à 650°C.

Le catalyseur ainsi réalisé a une porosité de 0,49 ml/g. La dureté de coupe était 74,3 N, l'abrasion était 3,0% en poids et la densité apparente était 431 g/l (cf. tableau 1).

5

Exemple 3: Exemple comparatif

10

3,565 kg d'une terre de diatomées du type Diatomite 1 de Mineral Resources Co., Lima, Pérou, ont été mélangés avec une suspension composée de 1,666 kg de KOH à la teneur de 40%, 0,559 kg de NaOH à la teneur de 25% et 0,396 kg de polyvanadate d'ammonium à la teneur de 90% et 2,35 kg d'acide sulfurique à la teneur de 48%. 250 g d'une solution aqueuse d'amidon à la teneur de 7,4% en poids ont été

15 ajoutés par la suite, le mélange a été intensivement mélangé et extrudé pour donner des extrudats en forme d'étoile de 11 × 5 mm. Ces extrudats ont été ensuite séchés à 120°C et calcinés à 650°C.

20

Exemple 4: Exemple comparatif

25

3,496 kg d'une terre de diatomées du type LCS-3 de EP Minerals LLC, ont été mélangés avec une suspension composée de 1,711 kg de KOH à la teneur de 40%, 0,587 kg de NaOH à la teneur de 25% et 0,398 kg de polyvanadate d'ammonium à la teneur de 90% et 2,35 kg d'acide sulfurique à la teneur de 48%. 250 g d'une solution aqueuse d'amidon à la teneur de 7,4% en poids ont été ajoutés par la suite, le mélange a été intensivement mélangé et extrudé pour donner des

extrudats en forme d'étoile de 11 × 5 mm. Ces extrudats ont été ensuite séchés à 120°C et calcinés à 650°C.

Exemples 5 et 6:

5

Le catalyseur a été produit par un procédé analogue aux exemples 1 à 4 en utilisant un mélange de terres de diatomées comprenant 70% en poids du type MN de EP Minerals LLC et 30% en poids du type Diatomite 1 de Mineral Resources Co. (exemple 5) ou en utilisant un mélange de terres de diatomées comprenant 70% en poids du type LCS-3 de EP Minerals LLC et 30% en poids du type Diatomite 1 de Minerals Ressources Co. (exemple 6). La composition du composant actif proprement dit n'a pas été modifiée sauf pour de légères fluctuations liées au processus (écarts <5% relatifs; SO₄ <9% relatif).

10
15

Exemple 7:

Le catalyseur a été produit par un procédé analogue aux exemples 1 à 4 en utilisant un mélange de terres de diatomées comprenant 20% en poids du type MN de EP Minerals LLC, 50% en poids du type Masis de Diatomite SP CJSC et 30% en poids du type Diatomite 1 de Mineral Resources Co. La composition du composant actif proprement dit n'a pas été modifiée sauf pour de légères fluctuations liées au processus (écarts <5% relatifs; SO₄ <9% relatif).

20

25

Exemple 8:

30

2,753 kg d'une terre de diatomées du type MN de EP Minerals LLC ont été mélangés avec une suspension composée de 0,956 kg de Cs_2SO_4 , 1,394 kg de KOH à la teneur de 47% et 0,417 kg de polyvanadate d'ammonium à la teneur de 90% et 1,906 kg d'acide sulfurique à la teneur de 48%. 177 g d'une solution aqueuse d'amidon à la teneur de 10,68% en poids ont été ajoutés par la suite, le mélange a été intensivement mélangé et extrudé pour donner des extrudats en forme d'étoile de 11 × 5 mm. Ces extrudats ont été ensuite séchés à 120°C et calcinés à 510°C.

Exemple 9:

3,906 kg d'une terre de diatomées du type LCS-3 de EP Minerals LLC ont été mélangés avec une suspension composée de 1,381 kg de Cs_2SO_4 , 1,999 kg de KOH à la teneur de 47% et 0,595 kg de polyvanadate d'ammonium à la teneur de 90% et 2,769 kg d'acide sulfurique à la teneur de 48%. 250 g d'une solution aqueuse d'amidon à la teneur de 10,68% en poids ont été ajoutés par la suite, le mélange a été intensivement mélangé et extrudé pour donner des extrudats en forme d'étoile de 11 × 5 mm. Ces extrudats ont été ensuite séchés à 120°C et calcinés à 510°C.

Exemple 10:

Le catalyseur a été produit par un procédé analogue à l'exemple 8 et l'exemple 9 en utilisant un mélange de terres de diatomées comprenant 50% en poids du type MN de EP Minerals LLC, 20% en poids du type Celite 400 de Lehmann

5 & Voss & Co., Hambourg, et 30% en poids du type Diatomite 1 de Mineral Resources Co. La composition du composant actif proprement dit n'a pas été modifiée sauf pour de légères fluctuations liées au processus (écarts <5% relatifs; SO₄ <9% relatif).

Exemple 11:

10 Le catalyseur a été produit par un procédé analogue à l'exemple 8 et l'exemple 9 en utilisant un mélange de terres de diatomées comprenant 30% en poids du type LCS-3 de EP Minerals LLC, 30% en poids du type Masis de Diatomite SP CJSC, et 40% en poids du type Diatomite 1 de Mineral Resources Co. La composition du composant actif proprement
15 dit n'a pas été modifiée sauf pour de légères fluctuations liées au processus (écarts <5% relatifs; SO₄ <9% relatif).

20 La combinaison de propriétés mécaniques améliorées de façon significative avec des activités catalytiques comparables ou accrues sur toute la plage de températures examinées révélées par les catalyseurs produits selon les exemples 5, 6, 7 et 10 et 11 illustre la supériorité des catalyseurs de l'invention.

BASF SE

INV0070520

PF 70520 EP/US-Prov.

Tableau 1: Volume des pores, dureté de coupe, abrasion, densité tassée et propriétés catalytiques des catalyseurs produits dans les exemples 1 à 11.

Exemple	Composition du support [% en poids]	Porosité [ml/g]	Dureté de coupe [N]	Abrasion [% en poids]	Densité tassée [ml/g]	Activité à 390°C [%]	Activité à 400°C [%]	Activité à 410°C [%]	Activité à 430°C [%]	Activité à 450°C [%]
1	P/C/R = 100/0/0	0,5	76,9	3,4	463	210	180	160	75	60
2	P/C/R = 0/100/0	0,49	74,3	3,0	431	160	150	100	65	60
3	P/C/R = 0/0/100	0,36	150,2	1,5	560	150	155	155	65	55
4	P/C/R = 0/100/0	0,6	49,9	13,1	394	-	-	170	75	65
5	P/C/R = 0/70/30	0,48	81,9	1,7	472	205	220	160	65	50
6	P/C/R = 0/70/30	0,51	70,5	2,6	473	390	325	200	80	70
7	P/C/R = 50/20/30	0,47	83,4	2,6	436	235	195	190	95	75
81)	P/C/R = 0/100/0	0,39	72,3	3,7	523	110	115	105	90	95
91)	P/C/R = 0/100/0	0,5	53,3	4,9	413	-	-	-	-	-
101)	P/C/R = 20/50/30	0,38	74,2	2,2	504	145	125	100	100	100
111)	P/C/R = 30/30/40	0,39	76,1	3,7	448	120	115	115	105	105

1) Catalyseur d'acide sulfurique comprenant Cs

P = type de structure en forme de plaque, C = type de structure cylindrique,

R = type de structure en forme de tige

PF 70520

- 25 -

Revendications

- 5 1. Un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 , qui comprend une substance active comprenant du vanadium, des composés de métaux alcalins et du sulfate appliqués sur un support comprenant des terres de diatomées d'origine naturelle, dans lequel le support comprend au moins deux différentes
- 10 terres de diatomées non calcinées d'origine naturelle qui diffèrent en fonction du type de structure des algues siliceuses dont elles sont dérivées.
- 15 2. Le catalyseur selon la revendication 1, dans lequel les différents types de structure sont choisis dans le groupe constitué par des types de structure en forme de plaque, cylindriques et en forme de tige.
- 20 3. Le catalyseur selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, dans lequel chacune des différentes terres de diatomées comprises dans le support est présente dans une proportion sur la base de la masse totale du support d'au moins 10% en poids.
- 25 4. Un procédé de production d'un catalyseur d'oxydation de SO_2 en SO_3 , dans lequel un support comprenant au moins deux différentes terres de diatomées d'origine naturelle non calcinées, qui diffèrent en termes du type de structure des algues siliceuses dont elles sont dérivées, est mélangé