

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01D 53/86

B01J 23/22

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92104691.X

[45]授权公告日 1999 年 1 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1041496C

[22]申请日 92.6.16 [24]颁证日 98.10.17

[21]申请号 92104691.X

[30]优先权

[32]91.6.17 [33]SU [31]4941760

[73]专利权人 俄罗斯科学院西伯利亚分部催化研究所

地址 俄罗斯新西伯利亚

[72]发明人 R·A·比雅诺夫

A·M·特塞比莱斯盖

B·P·扎劳塔夫斯盖

D·P·可列特索夫

V·I·莫乌里涅

[56]参考文献

US4849392 1989. 7.18 B01J21/06

审查员 45 15

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 吴大建

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含硫化合物气体处理用催化剂、其制备方法及其用途

[57]摘要

特别用于处理含硫化合物的工业气体的催化剂,包括载体和特别由平均成分为 $A_4V_2O_9$ 的固溶体形成的被载相,其中 A 为一种金属元素,它可使 5 价钒保持稳定。

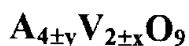
制备催化剂的方法,即用金属元素 A 的可溶盐和氧钒盐的溶液浸渍载体。

用所说的催化剂,通过克劳斯反应,特别是有氧存在时的克劳斯反应处理含硫化合物,特别是含硫化氢和二氧化硫的工业气体以消除所说的硫化合物的方法。



权 利 要 求 书

1. 催化剂, 其特征在于含有载体和由平均组成如下的固溶体形式的被载相:



其中 $0 \leq x \leq 0.2$ 和 $0 \leq y \leq 0.5$, x 和 y 确保 $A_{4\pm y}V_{2\pm x}O_9$ 电中性, A 是保证 5 价钒稳定的金属元素。

2. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征在于 A 是选自钙、镁和锌的一种金属元素。

3. 根据权利要求 2 的催化剂, 其特征在于被载相为平均组成 $A_4V_2O_9$ 的固溶体。

4. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征在于 A 是镁。

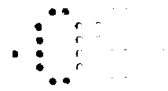
5. 根据权利要求 4 的催化剂, 其特征在于被载相为平均组成 $Mg_4V_2O_9$ 的固溶体。

6. 根据权利要求 1 至 5 中之一的催化剂, 其特征在于被载相量以催化剂为基准计为 2 和 15 重量% 之间, 而载体的量以催化剂为基准计为 85 和 98 重量% 之间。

7. 根据权利要求 1 的催化剂, 其特征在于载体基于选自氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈和二氧化硅的至少一种氧化物。

8. 根据权利要求 7 的催化剂, 其特征在于载体还包括至少一种添加剂。

9. 根据权利要求 7 的催化剂, 其特征在于该载体包括 10 % - 100 重量% 该氧化物以及 0 % 至 90 重量% 的选自氧化铝、氢氧化



铝、硫酸铝、二氧化硅、硅铝酸盐、粘土和碱土金属硫酸盐的至少一种添加剂。

10.根据权利要求 7 的催化剂,其特征在於所说载体为二氧化钛基载体。

11.根据权利要求 10 的催化剂,其特征在於载体含有 10 重量%至 100 重量%的二氧化钛和 0 重量%至 90 重量%的选自氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝、二氧化硅、硅铝酸盐、粘土和碱土金属硫酸盐的至少一种添加剂。

12.根据权利要求 11 的催化剂,其特征在於所述添加剂为氧化铝。

13.根据权利要求 12 的催化剂,其特征在於所述载体包括 70 重量%至 90 重量%二氧化钛和 10 重量%至 30 重量%氧化铝。

14.根据权利要求 11 的催化剂,其特征在於所述添加剂为碱土金属硫酸盐。

15.根据权利要求 14 的催化剂,其特征在於所述载体包括 80 %至 99 %重的二氧化钛和 1 %至 20 %重的碱土金属硫酸盐。

16.根据权利要求 14 的催化剂,其特征在於所述载体包括 80 %至 90 %重的二氧化钛和 10 %至 20 %重的碱土金属硫酸盐。

17.根据权利要求 14 至 16 中之一的催化剂,其特征在於所述硫酸盐为硫酸钙。

18.根据权利要求 1 的催化剂,其特征在於所述载体具有 $5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 比表面。

19.根据权利要求 1 的催化剂,其特征在於所述载体的总孔体积为 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。



20.根据权利要求 1 至 19 中之一的用于处理含硫化合物气体的催化剂。

21.制备根据权利要求 1 至 20 中之一的催化剂的方法,其特征在于包括用金属 A 的盐和氧钒盐溶液浸渍载体。

22.制备根据权利要求 1 至 20 中之一的催化剂的方法,其特征在于包括下列步骤:

- 1)利用金属元素 A 可溶盐和可溶的氧钒盐溶液浸渍载体,
- 2)浸渍的载体干燥,

23.制备根据权利要求 1 至 20 中之一的催化剂的方法,其特征在于包括下列步骤:

- 1)利用金属元素 A 可溶盐和可溶的氧钒盐溶液浸渍载体,
- 2)浸渍的载体干燥,
- 3)焙烘干燥载体。

24.根据权利要求 22 的制备方法,其特征在于步骤 1)、2)和 3)重复若干次。

25.根据权利要求 23 的制备方法,其特征在于步骤 1)和 2)重复若干次。

26.根据权利要求 21 至 25 中之一的制备方法,其特征在于在浸渍步骤之前,在载体中至少加入一种添加剂。

27.根据权利要求 26 的制备方法,其特征在于在浸渍步骤之前,含有一种添加剂的载体经过成形步骤。

28.根据权利要求 22 的方法,其特征在于成形步骤包括挤出含有一种添加剂的载体。

29.根据权利要求 21 至 25 中之一的方法,其特征在于该溶液



或者是金属元素 A 的盐溶液和氧钒盐溶液的混合物，或者是上述盐中已经导入其他盐的溶液。

30.根据权利要求 21 至 25 中之一的方法，其特征在于金属元素 A 的盐是硝酸盐、草酸盐、乙酸盐或铵盐。

31.根据权利要求 21 至 25 中之一的方法，其特征在于其中氧钒盐为硝酸盐、乙酸盐、草酸盐或钒酸铵。

32.根据权利要求 21 至 25 中之一的方法，其特征在于其中金属元素 A 的盐和氧钒盐是硝酸盐。

33.根据权利要求 22 至 25 中之一的方法，其特征在于干燥步骤在温度为 15 °C 和 150 °C 之间进行 0.5 至 30 小时。

34.根据权利要求 22 和 24 的方法，其特征是焙烘步骤在温度为 250 °C 和 600 °C 之间进行 1 至 8 小时。

35.根据权利要求 1 至 20 中之一的催化剂在处理含硫化合物并通过克劳斯反应清除所说的硫化合物方面的用途。

36.根据权利要求 1 至 20 中之一的催化剂在处理含硫化合物以通过有氧存在的克劳斯反应清除所说的硫化合物方面的用途。

37.根据权利要求 36 的用途，其特征是氧来自气体。

38.按照权利要求 35 的用途，其特征是使用权利要求 1 至 20 中之一的催化剂处理硫化氢和二氧化硫的气体。

39.根据权利要求 38 的用途，其特征是克劳斯反应在有氧存在下进行。

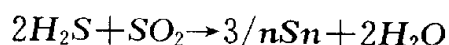
40.根据权利要求 39 的用途，其特征是其中氧来自所说的气体。

说明书

含硫化合物气体处理用催化 剂、其制备方法及其用途

本发明涉及一种新颖的催化剂,特别是用于处理含硫化合物气体的催化剂,以及制备方法。它也涉及到一种处理含硫化合物气体,特别是工业废气的方法,这种方法能够消除硫化物,特别在所说的催化剂和氧的参与下,进行克劳斯反应即可以回收硫。

按照传统的克劳斯方法(本发明并不限于这种方法),从含氧硫化氢气体中回收硫可分为两步进行。第一步,硫化氢在其数量可调节的空气中燃烧,将部分气体转化为二氧化硫。第二步,所得到的混合气体送入反应器,在催化剂的作用下发生克劳斯反应:



有许多催化剂可用于这类反应,众所周知的是用氧化铝载体催化剂,这在 *French Patent* 1,570,161 中曾描述过。也有人提议使用二氧化钛和氧化铝的混合物(US-A-4,141,962)。

对于这种类型的反应,也有人推荐一种催化剂,除氧化铝外还包括氧化钒。

这些催化剂有一个缺点,就是它们相对于氧不稳定。如果被处理

的废气包含少量氧,可能就因为,例如,它们的表面被硫化而使这些催化剂迅速钝化,其催化作用被大大减弱。

这类反应也可用其它一些催化剂,例如,含涂于氧化硅上的二氧化钛的催化剂或者是以二氧化钛为载体,再加入碱土金属硫酸盐添加剂的催化剂(US-A-4,485,189)。但这些催化剂在处理含氧气体时活性仍然较低。然而催化剂在有氧时保持较高的活性是非常重要的。因为要处理的工业废气通常都含有少量的氧。

本发明的目标就是提供一种没有以上缺点的催化剂。

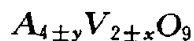
因此,本发明的目的之一就是给出一种新颖的催化剂,特别是用于处理含硫化合物气体(如工业废气)的催化剂,这种催化剂在进行克劳斯反应时有较高的活性,并在有氧存在且接触时间较短的克劳斯反应中仍能保持较高的活性。

本发明的另外一个目的是给出制备本发明涉及的催化剂的方法。

本发明的其它目的还有,在进行克劳斯反应时,特别是有氧存在时的反应中用这种催化剂处理含硫化合物的气体,和利用克劳斯反应,特别是有氧存在时的克劳斯反应以处理含硫化合物气体的方法。

本发明的其它特征和优点可见以下说明和所附的非限制性的例子。

按照本发明,催化剂包括载体和被载相,被载相由一种固体溶体形成,这种固溶体具有以下平均组成:



其中 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, x 和 y 的大小要保证 $A_{4\pm y}V_{2\pm x}O_9$ 具有电中性, A 是一种金属元素, 它能使 5 价钒保持稳定。

电中性意指元素 A 和钒的阳离子的正电荷数等于氧的负电荷数。

在本发明的范围内, 优选的 A 这种金属元素可选自 钙、镁和锌, 并且特别优选镁。

按照本发明, 优选的催化剂应基本不含元素 A 的氧化物, 如氧化镁和五氧化二钒, 因为它们的存在会减弱催化剂的活性, 特别是在有氧参加的克劳斯反应时。

因此, 如果 y 大于 0.5 和/或 x 大于 0.2, 则出现元素 A 的游离氧化物, 例如, 氧化镁, 硫酸盐沉积在催化剂的表面使得催化剂的活性减少, 并且/或出现五氧化二钒, 它也会降低催化物的作用。

优选方案中, 催化剂活性被载相是平均组成为 $A_4V_2O_9$ 的固溶体, 更优选的是 $Mg_4V_2O_9$ 。

通常, 优选的被载相的量(由平均组成为 $A_{4\pm y}V_{2\pm x}O_9$ 的固溶体所形成)占催化剂的重量的 2% 到 15%。载体量占 85% 到 98%。

按照本发明, 催化剂通常具有的 BET 比表面积在 $5m^2/g$ 到 $250m^2/g$ 之间, 催化剂的总的孔体积在 $0.15cm^3/g$ 到 $0.80cm^3/g$ 之间。

按照本发明, 在催化剂中包含的载体通常基于至少一种氧化

物,特别选自氧化铝,二氧化钛、氧化锆、氧化铈和二氧化硅。所说的载体优选的是基于二氧化钛、氧化锆或二氧化硅。

二氧化钛在本发明的范围内是优选的载体,特别就由它得到的催化剂的较好的反应特征而论。

载体至少包括一种添加剂,特别是用于改善成品催化剂的机械性质的添加剂。可作添加剂的有氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝、二氧化硅、硅铝酸盐(特别是化学式为 $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 或 $6Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、粘土和碱土金属的硫酸盐如硫酸钡、硫酸钙、硫酸镁或硫酸锶。

因此,按照本发明,催化剂所含的载体包括其重量为 10% 到 100%,例如 10% 到 99.5% 的至少一种选自氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈和二氧化硅的氧化物,也包括其重量为 0 到 90%,例如 0.5% 到 90% 的至少一种添加剂,添加剂选自氧化铝,氢氧化铝、硫酸铝、二氧化硅、硅铝酸盐、粘土和碱土金属的硫酸盐。

按照本发明优选方案,所说的添加剂为氧化铝。

因此载体包含,例如,重量为 70% 到 90% 的二氧化钛和 10% 到 30% 的氧化铝。

按照本发明另外一种优选方案,所说的添加剂是碱土金属硫酸盐,特别是硫酸钙。

因此载体包含,例如,重量为 80% 到 99%,优选的是 80% 到 90% 的二氧化钛,也包含 1% 到 20%,优选的是 10% 到 20% 的碱土金属硫酸盐。

在本发明的范围内的载体通常有的 BET 比表面积在 $5m^2/g$ 到 $300m^2/g$ 之间,总的孔体积在 $0.15cm^3/g$ 到 $0.80cm^3/g$ 之间。

按照本发明,催化剂可由任何一种已知的、合适的方法制备,以得到载体上的产品。

例如,催化剂可用这种方法制备,即把载体浸入金属元素 A 可溶盐和氧钒盐的溶液,所说的方法是本发明的另外一个目的,所说的盐通常可热分解。

按照本发明,优选的方法包括以下步骤:

- 1)将载体用金属元素 A 的可溶盐和可溶氧钒盐的溶液浸渍。
- 2)将被浸渍的载体干燥。
- 3)视具体情况而定将已干燥的载体焙烧。

在干燥和有选择地焙烧后,可对相同的载体重复进行 1)、2)步骤和视具体情况而定重复 3)。

浸渍溶液可以由金属元素 A 的可溶盐溶液和可溶氧钒盐溶液所组成,也可以是其它盐已引入其中的两种盐之一的溶液。

浸渍溶液的盐浓度被选作沉积在载体上的固溶体的量的函数。被吸收的浸渍溶液的量依赖于所用载体的吸收能力。

金属元素 A 的盐通常是所说元素的硝酸盐、草酸盐、乙酸盐或所说元素的一种铵盐,同样,氧钒盐通常是铵,乙酸根,草酸根或硝酸根的钒酸盐。所说的盐优选的是硝酸盐。

其它浸渍条件是熟悉这个领域的人通常所用的条件。

在浸渍之前,可以在所说的载体中加入至少一种添加剂,特别是以上曾提到的添加剂。这可以按照合适的已知方法进行,特别是这种方法,即将载体浸渍于所说的添加剂的前体溶液中。

进一步,在浸渍之前,对视具体情况而定包含一种添加剂的载体进行成形处理,并有选择地加以干燥和/焙烧。

成形可根据任何已知的方法进行,成形处理可产生许多不同形状的产品,例如,球形、圆柱形,固实的或中空的挤出物状,特别是具有圆柱形的或多叶形的剖面的产品,片、球、颗粒、环、整块形的产品,更特别的是蜂窝状的产品,特别优越的形状是固实的或中空的挤出物状和整块。

在本发明范围内所用的载体可用任何已知的、合适方法制备。因此,当载体是二氧化钛时,后者特别可在传统方法的基础上得到,即在水解,过滤和有选择地干燥后将钛铁矿进行硫酸化浸蚀。

本发明的目的是应用前此描述过的催化剂处理含硫化合物,特别是硫化氢和二氧化硫的气体,特别是工业废气,以通过克劳斯反应,特别是在所说的气体中存在氧时的反应消除所说的硫化合物。

本发明的另外一个目的是通过克劳斯反应处理含硫化合物,特别是含硫化氢和二氧化硫的气体,例如工业废气,以消除所说的硫化物的方法。这个方法的特征是应用了本发明的催化剂。克劳斯反应在所说的气体中存在氧时也可以进行。

被处理气体中所含的氧的体积可达到5体积%,在例如0.5体

积%到4体积%之间,特别是在1.5体积%到3.5体积%之间。

当被处理气体也包括有机硫化合物,如 CS_2 和/或 COS ,也可用本发明的催化剂通过对所说的化合物的水解反应消除它们。

本发明的催化剂可通过 ^{51}V 核磁共振谱进行分析。

当A是镁元素而载体是由二氧化钛形成的情况下,所得到的谱明显不同于由二氧化钛所载的五氧化钒的谱,它是由本发明的催化剂的被载相表征的产品类型的特征。

本发明中干燥步骤在 $15-150^\circ\text{C}$ 进行0.5至30小时,而焙烘步骤在 $250-600^\circ\text{C}$ 进行1至8小时。

下列例子说明了本发明(并不限制保护范围)。

例1(根据本发明)

1)把硝酸钙加入到二氧化钛悬浮液中,二氧化钛悬浮液是通过标准的硫酸浸蚀钛铁矿所制备的硫酸氧钛溶液的水解和过滤获得的。这种悬浮液所含硫酸根量是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的质量比为0.08和 $\text{Ca}^{2+}/\text{TiO}_2$ 的质量比为0.33。

这种悬浮液在 150°C 干燥一个小时。得到的粉末在水中混合两个小时。得到的糊状物通过一个喷丝头挤出得到挤出物,该挤出物在 110°C 干燥一个小时并在 400°C 焙烘一个小时,这样制备的挤出物构成载体,含有86.4重量%二氧化钛,以及13.6重量%硫酸钙,并且具有 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积, $0.36\text{cm}^3/\text{g}$ 的总孔体积和 $0.35\text{ml}/\text{g}$ 的吸收能力。

2) 19.3kg 这些挤出物用 6.77 升含有硝酸镁和硝酸氧钒混合物的溶液浸渍。这种浸渍液的制备是通过在 3.90 升 25% 的硝酸氧钒溶液中溶解 2.06kg 的硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 并加入水, 直到体积为 6.77 升。

浸渍后, 挤出物经过 24 小时室温中的干燥, 然后在 350°C 焙烘 4 个小时。

得到的催化剂具有 $90\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面和整总孔体积 $0.33\text{cm}^3/\text{g}$ 。其被载活性相量占的 3.4 重量%, 该由平均构成 $\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 的固溶体形成。

例 2(根据本发明)

采纳例 1 的操作程序, 获得一种具有被载活性相量占 2.0 重量% 的催化剂, 该相具有与例 1 催化剂相同的构成。

例 3(根据本发明)

使用例 1 的操作程序, 获得一种具有被载活性相量占 15.0 重量% 的催化剂, 该相具有与例 1 催化剂相同的构成。

例 4(根据本发明)

例 1 第 1) 前结束时获得的 19kg 挤出物, 用 6.67 升含有硝酸镁和硝酸氧钒混合物的溶液浸渍, 这种浸渍液的制备是通过在 6.30 升 25% 硝酸氧钒 ($\text{VO}(\text{NO}_3)_3$) 溶液中溶解 2.62kg 硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 接着加水直到体积为 6.67 升。

浸渍后, 挤出物在室温下干燥 24 小时, 接着在 350°C 焙烘 4 小

时。

得到的催化剂具有比表面 $65\text{m}^2/\text{g}$ 和总孔体积 $0.31\text{cm}^3/\text{g}$ ，其被载体活性相量为 5.0 重量%，该相由平均构成 $\text{Mg}_{3.5}\text{V}_{2.2}\text{O}_9$ 的固溶体构成。

例 5(根据本发明)

例 1 第 1) 步结束时得到的 19kg 挤出物，用 6.67 升含有硝酸镁和硝酸氧钒混合物的溶液浸渍。这种浸渍液的制备是通过在 5.07 升 25% 硝酸氧钒溶液 ($\text{VO}(\text{NO}_3)_3$) 中溶解 3.34kg 硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，接着加入水，直到体积为 6.67 升。

浸渍后，挤出物在室温下干燥 24 小时，接着在 350°C 焙烘 4 小时。

得到的催化剂具有比表面 $80\text{m}^2/\text{g}$ 和总孔体积 $0.32\text{cm}^3/\text{g}$ ，其被载活性相量占 5.0 重量%，该相由平均构成 $\text{Mg}_{4.5}\text{V}_{1.8}\text{O}_9$ 的固溶体构成。

例 6 至 14(根据本发明)

根据本发明从已知具有不同构成的载体制备催化剂，每一载体含有一定的二氧化钛比。这些催化剂具有通过平均构成 $\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$ 固溶体构成的被载相。为了这个目的，按照例 1 操作程序的第 2) 步进行，这样得到的催化剂具有被载相量占为 5.0 重量%或 5.1 重量%。

表 1 中给了每一催化剂的构成。

例 15(比较的)

一种现有催化剂的制备,其中所含二氧化钛涂于二氧化硅。其二氧化钛和二氧化硅含量分别为 15 重量%和 85 重量%。根据英国专利 2,143,225 可以制备这种催化剂。

例 16(比较的)

另一现有催化剂的制备,含有硫酸钙和二氧化钛,其硫酸钙和二氧化钛含量分别占重量的 13%和 87%。根据美国专利 4,485,189 可以制备这种催化剂。

例 17:催化测试

在克劳斯反应中测试例 1 至 16 的催化剂,利用固定床反应器,温度为 220℃。在该反应器中导入含有体积占 3% H_2S 、1.6% SO_2 、30% H_2O 和 65.4% N_2 的气态混合物。

该气态混合物的接触时间为 0.08 秒。在操作的最初 6 小时测量硫化氢的转化速率。然后,对最初反应混合物加上不同量的氧(体积 1%和 3%,根据最初反应体积),并且测量硫化氢的转化速率。

利用充相色谱法分析最初气态混合物和离开反应器的混合物(如利用 LXM-3MD 和 Gazochrom2101 色谱法)表 1 和表 2 给 3 结果。

除了克劳斯反应具有很令人满意的活性外,根据本发明的催化剂在存在氧的克劳斯反应中具有比现有催化剂更好的活性。

例 18(根据本发明)

例 1 第 1)步的 5kg 挤出物用 1.55 升含有硝酸锌和硝酸氧钒的

混合物的溶液浸渍。这种浸渍液的制备是通过在 0.904 升具有钒浓度为 68 克/升的硝酸氧钒溶液中溶解 0.567kg 的硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。浸渍后,挤出物在室温干燥 24 小时,接着在 450°C 焙烘 4 小时。

得到的催化剂的被载活性相含量为 5 重量%,该由平均构成 $\text{Zn}_{3.5}\text{V}_{2.2}\text{O}_9$ 的固溶体构成。

例 19(根据本发明)

采纳例 4 的操作程序,但是用硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)代替硝酸镁,这样得到的催化剂具有的被载活性相量为 5 重量%,该相由平均构成 $\text{Ca}_{3.5}\text{V}_{2.2}\text{O}_9$ 的固溶体构成。

例 20(根据本发明)

采用例 4 的操作程序,但是使用氧化锆挤出物作载体代替例 1 第 1)步得到的挤出物。被载活性相量为 5 重量%,该相由平均构成 $\text{Mg}_{3.5}\text{V}_{2.2}\text{O}_9$ 的固溶体构成。

例 21(根据本发明)

采纳例 4 的操作程序,但是使用只由二氧化钛构成的挤出物作载体,得到的催化剂的被载活性相量为 5 重量%,该相由平均构成 $\text{Mg}_{3.5}\text{V}_{2.2}\text{O}_9$ 的固溶体构成。

例 22: 催化剂测试

例 4、16、18 至 21 的催化剂在克劳斯反应中测试,使用一种横向反应器,温度为 220°C ,在该反应器中导入具有下列构成和体积的气

态混合物:

H_2S : 2%

SO_2 : 1%

H_2O : 30%

N_2 : 67%

这种气态混合物接触时间为 0.5 秒, 操作 6 小时测量硫化氢的转化速率。

然后对于最初的反应混合物加入不同量的氧(体积为 0.3% 和 1.8%, 根据最初反应混合物的体积), 并且测量硫化氢的转化速率。

利用气相色谱法分析最初气体混合物的构成和离开反应器的混合物(如使用 LXM-3MD 和 Gazochrom2101 色谱仪)。

表 3 和表 4 给出 3 结果

正如例 17, 根据本发明的催化剂除了克劳斯反应具有很令人满意的活性, 在存在氧的克劳斯反应中, 具有比现有催化剂更高的活性。

表 1

例	催 化 剂			H ₂ S 转化速率		
	被 载	相 含 量 【重量%】	载 体 TiO ₂ 含量 【重量%】 添加剂含量 【重量%】	O ₂	体 积 %	
	平均构成			0	1,0	3,0
1	Mg ₄ V ₂ O ₉	3,4	86,4 CaSO ₄ 13,6	73	70	60
2	Mg ₄ V ₂ O ₉	2,0	86,4 CaSO ₄ 13,6	73	71	60
3	Mg ₄ V ₂ O ₉	15,0	86,4 CaSO ₄ 13,6	76	78	78
4	Mg _{3,5} V _{2,2} O ₉	5,0	86,4 CaSO ₄ 13,6	76	78	78
5	Mg _{4,5} V _{1,8} O ₉	5,0	86,4 CaSO ₄ 13,6	76	80	80
6	Mg ₄ V ₂ O ₉	5,0	10 Al ₂ O ₃ 90	73	70	65
7	Mg ₄ V ₂ O ₉	5,0	90 AlOOH 10	77	75	75
8	Mg ₄ V ₂ O ₉	5,1	99,5 SiO ₂ 0,5	77	75	75
9	Mg ₄ V ₂ O ₉	5,1	90 bétonite 10	76	76	75

10	$\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$	5,1	80	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 20	75	75	74
11	$\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$	5,1	80	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 20	74	70	65
12	$\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$	5,1	80	$6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 20	75	70	69
13	$\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$	5,1	80	BaSO_4 20	75	71	65
14	$\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$	5,1	15	SiO_2 83	74	75	75

表 2

例	催 化 剂		H_2 S 转化率 (%)		
	成份, 含量 (重量%)		O_2 体积%		
			0	1,0	3,0
15	TiO_2 15	SiO_2 85	73	60	39
16	TiO_2 87	CaSO_4 13	73	62	40

表 3

例	催 化 剂				H ₂ O 转化速率(%)		
	被 载 相	载 体	O ₂ 体积%		O ₂ 体积%		
	平均构成	含量 【重量%】	TiO ₂ 含量 【重量%】	添加剂含量 【重量%】	0	0.3	1.0
4	Mg _{3.5} V _{2.2} O ₉	5.0	86.4	CaSO ₄ 13.6	71	74	90
18	Zn _{3.5} V _{2.2} O ₉	5.0	86.4	CaSO ₄ 13.6	69	74	90
19	Ca _{3.5} V _{2.2} O ₉	5.0	86.4	CaSO ₄ 13.6	68	73	80
20	Mg _{3.5} V _{2.2} O ₉	5.0	0 ZrO ₂ = 100	0	65	70	80
21	Mg _{3.5} V _{2.2} O ₉	5.0	100	0	71	75	88

表 4

例	催 化 剂		H ₂ S 转化速率(%)	
	成份, 含量【重%】		O ₂ 体积%	
16	TiO ₂ 87	CaSO ₄ 13	0	0.3
			68	63
				1.0
				58