[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C01B 17/04 B01J 23/76

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192817.7

[45]授权公告日 2002 年 12 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1097030C

[22]申请日 1997.3.4 [21]申请号 97192817.7

[30]优先权

[32]1996.3.4 [33]NL [31]1002524

[86]国际申请 PCT/NL97/00108 1997.3.4

[87]国际公布 WO97/32813 英 1997.9.12

[85]进入国家阶段日期 1998.9.4

[73]专利权人 加斯泰克有限公司

地址 荷兰阿珀尔多伦

共同专利权人 斯托克工程师和承包人公司

[72]发明人 约翰·威廉·赫斯

罗伯特·约翰·安德烈亚斯·玛丽亚·泰罗德

[56]参考文献

CN1049320A 1991. 2.20 B01J35/10

CN1054015A 1991. 8.28 B01D53/36

CN1105178A 1995. 7.12 C01B17/04

EP0409353A1 1991. 1.23 B01D53/36

审查员 王 静

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54]发明名称 选择性氧化硫化合物成为元素硫的催化剂及其制备方法和用途

[57]摘要

本发明涉及一种选择性氧化含硫化合物为元素硫的负载型催化剂,该催化剂包括至少一种负载于一种载体材料上的催化活性材料,其中所述的催化活性材料至少部分由具有氧化晶格的混合的氧化物所组成,其中包含有至少两种以离子形式存在的金属。

ISSN1008-4274

1、一种选择性氧化含硫化合物为元素硫的负载型催化剂，该催化剂包括至少一种负载于一种载体材料上的催化活性材料，其中所述的催化活性材料至少部分由具有氧化晶格的混合的氧化物所组成，该混合的氧化物中包含有至少两种离子形式的金属，并且所述金属离子以原子规模相互混合。

2、根据权利要求1所述的催化剂，其中，所述的第一种金属在所述的选择性氧化反应条件下能够改变其价态。

3、根据权利要求2所述的催化剂，其中，所述的第一种金属为铁。

4、根据权利要求1－3之一所述的催化剂，其中，所述的第二种金属在所述的选择性氧化反应条件下不能或很难改变其价态。

5、根据权利要求4所述的催化剂，其中，所述的第二种金属选自锌、铈、锑、锡和/或锗。

6、根据权利要求5所述的催化剂，其中，所述的第二中金属是锌。

7、根据权利要求1所述的催化剂，其中，所述的第一种金属和第二种金属之间的原子比在25/75至97.5/2.5之间。

8、根据权利要求7所述的催化剂，其中，所述的第一种金属和第二种金属之间的原子比在95/5至50/50之间。

9、根据权利要求1所述的催化剂，其中，所述的催化剂的比表

面积大于 20m^2/g，并且平均孔半径至少为 10nm，同时在反应条件下，该催化剂对克劳斯反应基本上不显示活性。

10、根据权利要求 9 所述的催化剂，其中，所述的催化剂的比表面积大于 25m^2/g。

11、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述的载体材料为二氧化硅。

12、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，以催化剂的总重量计，存在于所述载体上的所述催化活性材料的量为 0.1－50 重量%。

13、根据利要求 1 －12 中任一项权利要求所述的催化剂的制备方法，包括将至少两种金属的化合物加到一种载体材料的表面，随后干燥和煅烧所述的载体材料，同时在所述的煅烧过程中有一定量的氯化物存在于所述的载体材料上。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述的载体材料用一种或多种所述的金属化合物的溶液浸渍，并且在浸渍过程中或浸渍之后将一定量的氯化物加到所述的载体材料的表面。

15、根据权利要求 13 或 14 所述的方法，其中，以所述的金属的重量计，所述的氯化物的用量在 0.1 至 20%之间。

16、根据利要求 1 －12 中任一项权利要求所述的催化剂在选择性氧化含硫化合物为元素硫中的用途。

17、根据权利要求 16 所述的用途，其特征在于，将氧与可氧化的硫化合物的摩尔比保持在 0.5 至 25 的范围内。

选择性氧化硫化合物成为元素硫的催化剂及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及选择性氧化硫化氢成为元素硫的负载催化剂，该催化剂的制法及选择性氧化可氧化的硫化合物，例如硫化氢、硫醇和噻吩成为元素硫的方法。

背景技术

对在一些化学工艺方法中进一步反应的气体，或提供给用户的或排放到大气中的气体，必须进行净化处理，以脱除其中的硫化合物，特别是硫化氢、硫醇和噻吩，这一点是普遍公知的。在许多天然气矿床中，天然气中都含有硫化氢。此外，在对石油馏份进行加氢脱硫的过程中也释放出大量的硫化氢，其被选择性地经过吸附－解吸方法进行进一步的浓缩。

将硫化氢转化为无害的元素硫的诸多著名方法之一就是所谓的克劳斯法。在该方法中，首先有约三分之一的 H_2S 被燃烧而形成 SO_2。由于燃烧，气流中所含有的大部分有机污染物也被燃烧掉。残留的 H_2S 与所形成的 SO_2 反应，首先是在热的作用下然后是在催化剂的存在下形成水和元素硫，其反应方程式为：

$$2H_2S + SO_2 \longleftrightarrow 2H_2O + 3/n\ S_n \quad (1)$$

实际上，催化反应是在多个催化剂床层中进行的，所述的催化剂床层是一个接一个地设置的。尽管如此，H_2S 不能定量地转化成元素硫，这主要取决于反应的热力学平衡。

仍有残余量的 H_2S 和 SO_2 存在。目前，一般已不允许排放含 H_2S 的

废气，所以要将该废气燃烧掉，由此将硫化氢和其它硫化合物及气相中的元素硫都氧化成二氧化硫。由于处理的 H_2S 的量非常大，该方法中释放出的 SO_2 仍很高。

随着保护环境的规定日益严格，上述作法因排放的二氧化硫浓度太高而不再允许。所以必须在所谓的尾气装置中进一步处理克劳斯反应装置排放的废气，即所谓的尾气。

已经建议，选择性地在将残留的 SO_2 氢化成 H_2S 后，将尾气中存在的硫化氢选择性地氧化为元素硫。要进行此种选择性氧化处理，需要使用特殊的催化剂。

US4818740 公开了一种可选择性氧化 H_2S 为元素硫的催化剂（本文中将其引用为参考文献）。使用该催化剂，可在很大程度上避免上述付反应发生，而使主反应的转化率和选择性足够高。

根据该专利文献，其中的催化剂包括一在反应条件下，其暴露于气相的表面不呈碱性的载体和一负载于该表面上的催化活性材料。此外，该催化剂的比表面积小于 $20m^2/g$，催化剂中孔半径(pore radius)为 0.5-50nm 的孔所占的体积不到总孔体积的 1 0 %。

欧洲专利公开 409,353 披露了对上述美国专利（US4818740）方法的改进，本文中引用该专利文献作为参考文献。该欧洲专利涉及一种选择性氧化含硫化合物为元素硫的催化剂，该催化剂包括至少一种催化活性材料，可以有或没有载体，该催化剂比表面积大于 $20m^2/g$，平均孔径至少 2.5nm，在反应条件下其对克劳斯反应基本上不显示活性。

WO－A 95/07856 描述了此种催化剂的第三种变体。按照该专利公开，所述的催化剂包含至少一种负载于载体材料上的催化活性材料，所述的载体材料在负载所述的催化活性材料之前已经带有至少一种碱金属促进剂。

下列付反应的出现，通常对 H_2S 转化为元素硫的效率产生不利影响：

1、硫的继续氧化反应：

$$1/n\ S_n + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (2)$$

2、克劳斯平衡反应的逆反应：

$$3/n\ S_n + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + SO_2 \qquad (3)$$

该反应中一旦生成了硫，即与其中所含的水蒸汽反应，重新生成硫化氢和二氧化硫。

通常除元素硫外，尾气中还含有大量水蒸汽，其含量可在 10－40 %（体积）范围内。水蒸汽强烈地促进了克劳斯反应的逆反应。大量排除水蒸汽，从技术上讲显然是不利的，例如需要额外的冷却／加热段，额外的硫回收段或加氢段及随后的排水骤冷段。所以需要一种转化为元素硫的转化率不受原料气中水含量影响的工艺方法。

另一种重要情况是，选择性氧化过程中一般要用一些过量的氧，这不仅是为了防止 H_2S “漏网”，而且也是出于控制技术方面的考虑。但这种过量的氧使得生成的元素硫继续氧化，对该方法的效率产生不利影响。

根据所选择的催化剂和反应条件，有可能使加入到克劳斯工艺中的硫化合物的转化率高达约 99.2%（重量）。

上述的对硫化合物进行选择性氧化的催化剂的缺点是，随着硫化氢的基本上完全的转化，所形成的硫被氧化成 SO_2 的比例随着温度的升高而增加。在实施例中对此进行了说明。

从技术上来说，要精确控制反应器中的催化剂床层的端点温度是非常困难的。为了处理大量的气体物流，例如处理克劳斯工厂的尾气时，实际上只有绝热反应器是适用的。由于所述的选择性氧化反应是放热反应，因此进口温度和转化率决定了出口温度。

为了达到足够高的转化率，需要设定最低的进口温度。另一方面，希望能达到尽可能高的转化率。对于绝热反应器，这常常会导致最终温度太高以致于大大降低了反应的选择性，例如降低到约 80%的值。很明显，需要有这样一种催化剂，该催化剂使得硫氧化成 SO_2 的比例较低，尤其是在较高的温度下。

在以上提及的前两个专利公开文献中，提到催化剂（载体）的孔结构起了很重要的作用。而在第三个变体中，认为载体的性质也会有影响，现在已经发现，通过对催化材料进行特殊的选择，选择性与温度的关系会得到改善，即，选择性只有在较高的温度下才会降低。

已经发现，通过使用由一种混合的氧化物组成的催化活性材料，其中至少两种金属以离子的形式被包含在氧化晶格中并以原子规模相互混合，由此可大大改善选择性。在选择性氧化条件下（温度为 180℃至 350℃，P_{02} 为 1000 至 50000Pa），其中的一种金属必须能很容易地改变其价态，而其他金属中的至少一种不能，或很难改变其价态。这一现象的理论依据还不是很清楚。但可以推测的是，由于第二种金属的存在，使得将硫氧化为 SO_2 所需要的氧不足。

发明内容

因此，本发明主要是涉及一种选择性氧化含硫化合物为元素硫的催化剂，该催化剂包含至少一种负载于一种载体材料上的催化活性材料，所述的催化活性材料至少部分由具有氧化晶格的混合氧化物组成，在所述的晶格中至少包含以离子形式存在的两种金属。

附图说明

图 1 示出了采用现有技术中的氧化铁催化剂时硫化氢的转化率和选择性作为催化剂床层温度的函数曲线图。

图 2 示出了铁－锌氧化物催化剂的转化率和选择性作为催化剂床层温度的函数的曲线图。

图 3 是包括了“松散”的铁酸锌的穆斯鲍尔光谱。

图 4 是使用在二氧化硅载体中添加 5%（重量）的氧化铁而得到的催化剂时，硫化氢的转化率和选择性作为催化剂床层温度的函数曲线图。

图 5 是获得最大的硫化氢转化率时的温度作为催化剂被加热到 320℃的次数的函数的曲线图。

发明详述

可以使用“延伸的 X－射线吸收边缘精细结构分析”（EXAFS）方法来确定此类混合的氧化物，其用量优选是至少为催化活性材料的 75%，并且所述的金属是以原子规模混合的。这是一种不需要有序结构而可以确定原子的原子层（atomic ringing）的技术，但是应用该技术首先应该使所述的金属离子均匀地存在于所述的催化活性材料中。这可以通过，例如借助于 X－射线衍射和程序降温的结合来实现。对于单一的金属氧化物，X－射线衍射图谱可能不会显示出任何的最大衍射峰，同时 TPR 谱也可能不会显示出任何分开的峰。

一个特别合适的确定原子混合比的方法是穆斯鲍尔光谱法，例如其可以用于铁和锡。

作为第一金属，即，价态很容易改变的金属，优选是使用铁和/或铬，特别优选是铁。第二金属，即，价态不能改变或很难改变的金属，优选是使用锡、锌、铈、锑和/或锗。这些金属中，优选使用锌。

这些金属相互之间的原子比优选在 25/75 至 97.5/2.5 之间，特别优选在 95/5 至 50/50 之间。

按照本发明的一个优选实施方案，本发明催化剂的比表面积大于

$20m^2/g$，平均孔径至少 2.5nm,同时，在反应条件下，该催化剂对克劳斯反应基本上不显示活性。

值得注意的是，本发明中，将不具备克劳斯活性定义为在 250℃的温度下，在最小的化学计量含量的氧存在下，不存在水对 H_2S 氧化生成硫的选择性的影响。更具体而言，这意味着有 30%（体积）的水存在时，生成元素硫的反应的选择性低于无水存在时的选择性的数值不应超过 15%。这一克劳斯活性的定义是基于克劳斯反应的反应平衡：

$$3/n\ S_n+2H_2O\leftarrow\rightarrow 2H_2S+SO_2 \qquad (3)$$

如果材料具有克劳斯活性，水的存在会导致反应向生成 H_2S 和 SO_2 的方向进行，这时至少有一部分硫重新转化为 H_2S 和 SO_2。存在的氧再将 H_2S 氧化为硫和水蒸汽，此后，具有克劳斯活性的催化剂将硫转化回 SO_2。由于这些反应同时发生，具有克劳斯活性的催化剂在水存在下将使选择性大大降低。

在本发明范围内，“比表面”是指根据 S. Brunauer 等人定义的 BET 表面积（J.A.A.C.S. 60，309（1938））。根据所谓的三点测量在 77K 用氮吸附。计算时将一个氮分子的表面积确定为 $0.162nm^2$。

利用下列公式，由一圆柱孔模型确定出平均孔半径：

$$\text{平均孔半径(nm)}=\frac{20,000\times\text{孔体积}(cm^3/g)}{\text{BET 表面积}(m^2/g)}$$

上述式中孔体积是通过真空下水浸透，测定重量而确定的。此孔体积也可利用压汞孔率计，在压力为直到 2×10^8Pa 的条件下测定。用两种方法得到的结果具有很好的一致性。

本发明催化剂的比表面积可相当于上述美国专利（US4818740）和欧洲专利公开（409353）中的催化剂的比表面积值。更具体而言，

该比表面积至少为 25m^2/g，因为在这样的比表面积下，可得到很高的活性。

催化剂的比表面积优选是不超过 300m^2/g。在更高的比表面积的情况下，一般没有更多特别的优点。

对平均孔半径的要求与反应的性质有关。如果小孔太多，硫在这些孔中滞留时间太长，就有被继续氧化成 SO_2 的危险，而这一点是不希望出现的。优选的是，平均孔半径一般至少为 10nm，而 200nm 则是孔半径数值的上限。一般来说，超出这一上限值没有更多的优点，相反在载体的制备过程中可能会出现问题。更具体而言，平均孔半径不超过 50nm 是优选的。

如果希望，本发明的催化剂中可以加入一种或多种促进剂。例如，可以如 WO－A 95/07856 中所述的那样用一种碱金属来促进载体。碱金属促进剂的性质和用量可以变化。对于其性质来说，其可以以常规的碱金属为基础，具体来说是以锂、钾和钠为基础。后者是特别优选的。

本发明的催化剂还可以含有一种或多种其他的促进材料。按照本发明，合适的促进材料包括磷化合物。这些材料例如可以通过用可溶性的磷化合物溶液浸渍催化剂而加到催化剂上。

以催化剂的总重量计，本发明的催化剂通常含有 0.1－50％（重量）的对将 H_2S 选择性氧化为元素硫具有催化活性的材料。

需要强调的是，本发明的催化剂涉及一种可接近反应气体的活性材料。事实上，通过烧结或不同的制备方法，部分活性材料，特别是金属氧化物，例如可以通过烧结至窄孔中而封入到载体中。但是，封入的金属氧化物和存在于载体上的金属氧化物的区别可以很容易地通过程序降温法（TPR）而得以确定。有关该测定方法的详细情况请参见 Catal. Rev. Rev. Sci. Eng. 24(2), 233-309(1982)(N.W. Hurst,

S.J. Gentry, A. Jones and B.D. McNicol)。可接近气体的金属氧化物的量也可以得到测定。

所述的催化剂由负载有催化活性材料的载体材料所组成。以催化剂的总重量计，负载于载体材料上的活性组分的量优选为 0.1－40%（重量），特别优选为 0.1－10%（重量）。

一般用一种陶瓷材料作载体，该材料在反应条件下不显示克劳斯活性，或已失去这种活性。合适的载体材料特别包括氧化硅、氧化铝或烧结金属。

当使用二氧化硅作为载体时，发现能获得好的结果，因此优选使用二氧化硅。

原则上，本发明的催化剂可以用制备载体型催化剂的公知方法来制备。

在制备催化剂时，很重要的是要将活性组分以混合的氧化物的形式加到载体材料中。已经发现常规方法，其中在煅烧之前将酸性残留物例如氯化物用水洗涤以尽可能地将其除去，并不能以原子混合的形式而形成混合的氧化物。已知的方法，如 GB－A 2,164,867 中所述的方法包括：将各种金属氯化物溶于水中；沉淀所述的金属；洗涤得到的沉淀物直至在洗涤水中检测不到 Cl^-的存在；随后将催化剂成型并对其进行烧结。

采用这种方法得到了氧化物的混合物。除去氯化物被认为是必需的，因为所存在的金属的氯化物是挥发性的。烧结过程中，在表面会发生金属的转移，这将导致活性表面的减少（烧结）。实践中，催化剂的活性减低到如此低的程度，以致于该催化剂不能使用。

令人惊奇的是，现在已经发现，通过加入一定量的氯化物，例如氯化铵，金属的烧结能得到极好的控制，同时可以促进混合的氧化物的形成。以金属离子的量计，氯化物的用量优选为在 0.1%至 20%（重

量）之间。换句话说，金属离子与氯化物之间的重量比在 4：1 至 1000：1 之间。

为了合适地控制氯化物的用量，加入金属时，优选是使用其除氯化物之外的其他的盐。最合适的是，使用铵－金属－盐，例如柠檬酸盐。在使用铁和锌的情况下，使用柠檬酸铁铵和柠檬酸锌铵。在使用这两种化合物的水溶液进行共浸渍时，向该溶液中加入少量的氯化铵，烧结后得到本文中定义的混合的氧化物。如果不加入氯化物，得到的是另一种氧化物的混合物，实施例中对此也有描述。

为了使催化剂载体具有合适的形状，如果需要的话，在载体应用之前和／或之后，可将其进行烧结处理。烧结处理可以选择性地用一种成品催化剂来进行，由此可以将微孔烧结掉。

本发明还涉及利用本发明催化剂，选择性氧化含硫化合物，尤其是硫化氢为元素硫的方法。

根据该方法，使含硫化氢的气体与含氧气体在升高的温度下一起通过催化剂，而将硫化氢直接氧化为元素硫。

应该注意的是，能否获得最佳结果不仅取决于催化剂的结构，而且取决于工艺方法的各种参数。为氧化过程所选择的温度和接触时间特别重要。为此，本发明的催化剂在使用时可耐受过量氧和／或待处理气体中的水分。

通过加入含硫化氢的气体，同时用已知的比率调节器加入氧或含氧气体，其加入量使得氧与硫化氢的摩尔比为 0.5－25.0，优选为 0.5－1.5，使之进行氧化反应。

本发明方法可用于各种包括含硫化合物，尤其是硫化氢的气体的选择性氧化反应方法。本发明氧化反应适用的各种具体工艺方法的例子包括欧洲专利申请 91551，欧洲专利申请 78690 和 US4,311,683 中所述的方法。

本发明方法特别适用于 H_2S 含量不超过 2.5%的气体的氧化，因为这样可采用常规的、绝热操作的反应器。

氧化反应中，将催化剂床层的进口温度确定在 150℃以上，优选在 170℃以上。该温度部分地取决于催化剂床层温度应高于生成的硫的露点温度这一要求。

通过已知的方法，通常将催化剂床层的最高温度保持在 330℃以下，优选是 300℃以下。

如果 H_2S 含量高于 2.5%（体积），为避免因反应放热造成的氧化反应器温度过高，必须采取相应的措施。这种措施包括如采用像管式反应器这样的冷却反应器，即将催化剂放入管内，管周围是冷却介质。另一种方法是，将低转化的气流通过通道再循环到反应器中，并冷却从反应器出来的气流。

将本发明方法用于克劳斯装置排放的含硫化氢废气的选择性氧化是特别有利的。除本发明催化剂选择性非常好以外，另一十分主要的优点是不需要在氧化反应之前脱除水分。假如将本发明方法用于上述尾气的氧化处理，最好先使这些气体经过一加氢反应器。反应器中可装有如含钴－钼的催化剂，将全部含硫化合物加氢转化为硫化氢。

此外，本发明的方法特别适用于诸如下述气体的脱硫处理：供暖气、炼厂气，生物气，炼焦炉气，化工厂如粘胶厂的排放气，或在天然气和／或石油提取场地燃烧的气体。

下面用实施例说明本发明。

催化剂的制备

制备催化剂时所采用的载体为圆柱形的二氧化硅挤出物，其直径为 2.1mm，长度为约 10mm。二氧化硅的比表面积为每克 45m^2，孔体积为 1.1ml/g，平均孔径为 70mm。活性组分是通过孔内浸渍而加入的。

含铁的前体是柠檬酸铁铵，而锌也是以柠檬酸溶液浸渍上去的。如果需要，可以将不同量的氯化铵加入到浸渍溶液中。重要的是，在将催化剂煅烧后，在催化剂材料中不能有氯化物存在。浸渍后，将载体材料干燥，然后在 500℃煅烧。在煅烧过程中，要确保温度不要升得太高而导致柠檬酸盐的氧化。这可以通过调节流经催化剂的空气流量来实现。

催化实验

使由 1%的 H_2S、5%的 O_2、30%的水和氮气组成的气体以 12,000h^{-1} 的空速流经催化剂床层。通过对进入反应器前和在反应器反应之后的气体进行分析，计算出转化率和选择性。采用本文中所描述的装置，所选择的催化剂床层是如此的小，以使得所述的床层内的温度基本上是均匀的。

图 1 示出了采用现有技术中的氧化铁催化剂时硫化氢的转化率和选择性。转化率和选择性被绘制成作为催化剂床层温度的函数曲线。在 180℃进行测量，在此温度点确定转化率和选择性。催化剂床层稳定之后（是否稳定的证据是转化率和选择性不再变化），温度约上升 10℃，随后以同样的方式重复进行测量。当温度升到 320℃时，以同样的方式将温度逐次降低 10℃。由此得到的结果绘制于图 1 中。空心四方块显示在第三次温升过程中测得的转化率，空心圆显示相应的选择性。实心四方块和圆给出在对催化剂床层进行第四次加热的过程中所测得的结果。

图 1 的结果清楚地显示出，温度高于约 240℃时，催化反应的选择性明显降低。从技术角度来说，对于选择性氧化，这是非常不利的。正如以上所指出的，从技术上来说，将催化剂床层的最终温度设定为约 240℃是不可能的。更高的最终温度，这极有可能是不可避免的，将会极大地降低选择性。在第三次和第四次对催化剂床层加热期间测

得的曲线相吻合的事实显示催化剂是完全稳定的。

图 2 中，以同样方式测得的铁－锌氧化物催化剂的转化率和选择性被绘制成作为催化剂床层温度的函数曲线。在两种情况下，二氧化硅载体中氧化铁的用量为 5%（重量），氧化锌的用量为 10%（重量）。对于数据示于图 2 中的左手侧的催化剂，其按照本发明将 2%（重量）的氯化物浸渍到了所述的载体中。在图的左手侧，示出了对本发明的催化剂的测量结果；在图的右手侧，示出了对铁－锌氧化物催化剂的测量结果，该催化剂中的铁离子和锌离子不是以原子规模(atomic scale)混合的。如果将图 2 的右手侧的图形（铁－锌氧化物催化剂）与图 1 的图形（氧化铁催化剂）相比较，将会发现，氧化锌的存在对于催化剂在较高温度下的选择性只有很小的改进。尽管结果示于图 2 中的两种催化剂的化学组成是相同的，可以很明显地看出，结果示于图的左手侧的催化剂的选择性随温度的升高而降低的速度明显地要低于结果示于图的右手侧的催化剂的选择性随温度的升高而降低的速度。数据示于左手侧的催化剂在 320℃时的选择性仍然为 60%，而对于制备时没有加入氯化物的催化剂，其在同一温度时的选择性仅为 20%。随温度的升高而选择性的降低不是很大的催化剂有可能大大降低硫化合物从克劳斯工厂的排放。

重要的是铁离子和锌离子在氧化物晶格中进行原子混合（atomic mixing)。在使用铁化合物的情况下，这可以用穆斯鲍尔光谱而很好地观察。图 3 包括了“松散”的铁酸锌的穆斯鲍尔光谱。该图也包括了柠檬酸锌－铁溶液干燥后再烧结的穆斯鲍尔光谱。在这两种情况下，都获得铁酸锌的特征光谱。图 3 中较下面的光谱是用铁－锌氧化物催化剂测得的，在制备该催化剂的初始阶段，并不存在氯化物离子。很明显，该光谱很大地不同于铁酸锌的光谱。相反，如果在制备催化剂的初始阶段即加入 2%（重量）的氯化物，烧结后，得到的催化剂

的穆斯鲍尔光谱如图 3（c）所示。很明显，最后一个光谱与铁酸锌的光谱相同。由于以细分散的形式负载于载体中的氧化铁或铁酸锌不能显示出明显的 X一射线衍射图谱，因此从 X一射线衍射分析不能得出这一结论。

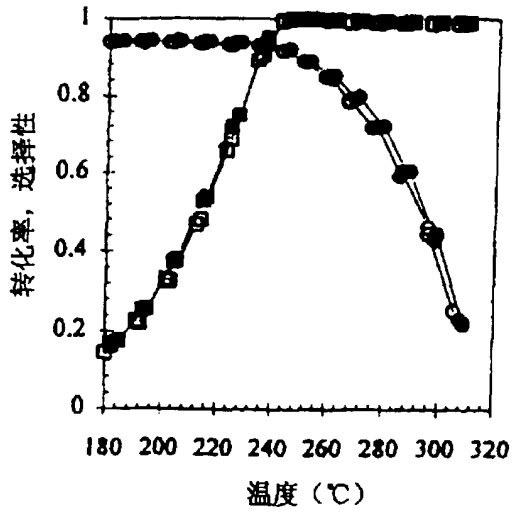
从图 2 的左手侧的曲线所显示的结果可以很清楚地看出，对催化剂进行第三次加热后催化剂的转化率要高于对催化剂进行第四次加热后催化剂的转化率。这表明催化剂在逐渐失去活性。进行下面的实验以试图找出造成这种失活的原因。

图 4 中，代表性的结果是使用在二氧化硅载体中添加 5%（重量）的氧化铁而得到的催化剂得出的，以确定在干燥和煅烧前向催化剂中加入氯离子的影响程度。左手侧的曲线所显示的结果是在催化剂的干燥和煅烧前向催化剂中加入 2%（重量）氯离子而得到的催化剂的结果，而右手侧的曲线所显示的结果是在初始阶段没有氯离子存在而得到的催化剂的结果。实验结果分别代表在第一次加热过程（实心四方块）、第二次加热过程（空心四方块）、第三次加热过程（实心圆）、第四次加热过程（空心圆）所测得的结果。从图中可以很清楚地看出，加了氯离子的催化剂的活性要低很多。在第四次加热过程中，初始阶段没有加氯离子的催化剂在约 240℃时的转化率为 100%，而初始阶段含有氯离子的催化剂只有在约 280℃时的转化率才为 100%。在第一次加热过程中，初始阶段没有加氯离子的催化剂的活性也大大高于初始阶段含有氯离子的催化剂的活性。这里，我们还注意到很重要的一点，即，在煅烧后，两种催化剂的化学组成是相同的。在煅烧过程中，形成了挥发性的氯化铁。由于氯化铁的转移，形成了较大的氧化铁颗粒，因此其活性表面减少。烧结后的催化剂的 X一射线衍射图谱清楚地显示出$\gamma-Fe_2O_3$(maghemite)的最大衍射峰这一事实也表明烧结后的催化剂中存在较大的氧化铁颗粒，而初始阶段没有氯离子的催化

剂则没有显示出有明显可鉴别出的最大衍射峰。

尽管氯化物是使铁和锌离子在氧化物晶格中实现原子混合所必需的，但应确定其在催化剂中最小用量以使其对催化剂的活性的降低尽可能地小。为了确定烧结前向催化剂中加入氯化物的最佳用量以及铁/锌的最佳比例，测定获得最大硫收率的温度，并将其用作确定在较高温度下的活性和选择性的衡量标准。一种好的催化剂应该是在尽可能低的温度显示出最大的将硫化氢转化为元素硫的转化率。

图 5 中，上述温度被绘制成催化剂加热到 320℃的次数的函数曲线，使用了烧结前具有不同的组成的几种催化剂。铁/锌比以及氯化物含量显示于图的右手侧。催化剂的失活从达到最大硫收率的温度开始随温度的增加而发生。从该图的结果可以发现，含有 5%（重量）的铁、1%（重量）的锌以及起始阶段含有 0.2%（重量）的氯化物的催化剂获得了最好的结果。第四次加热时，达到最大硫收率的温度并没有明显升高，基本上仍保持在 240℃。



硅胶上负载5%（重量）的铁氧化物
硫化氢转化率 ■第三次 □第四次
氧化为S的选择性 ●第三次 ○第四次

图1

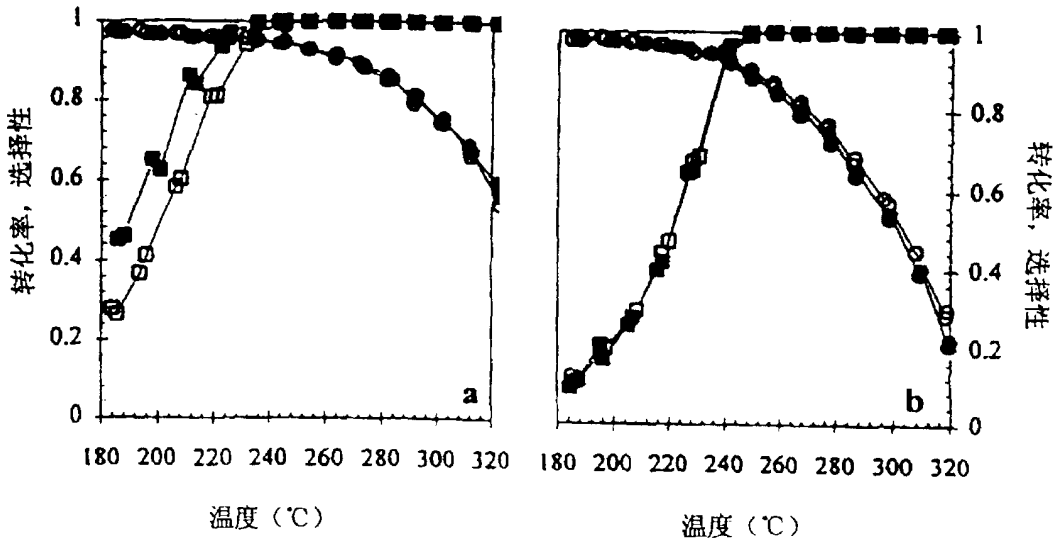


图2

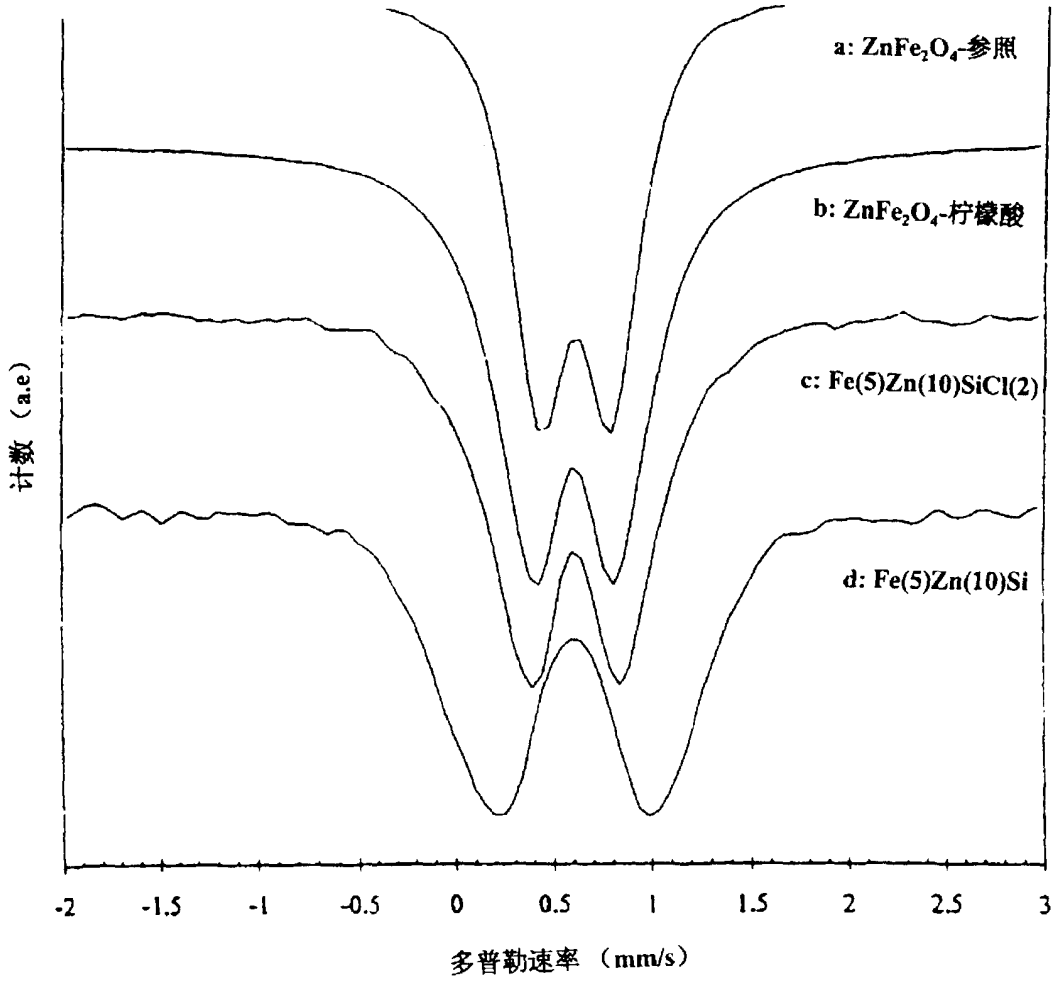
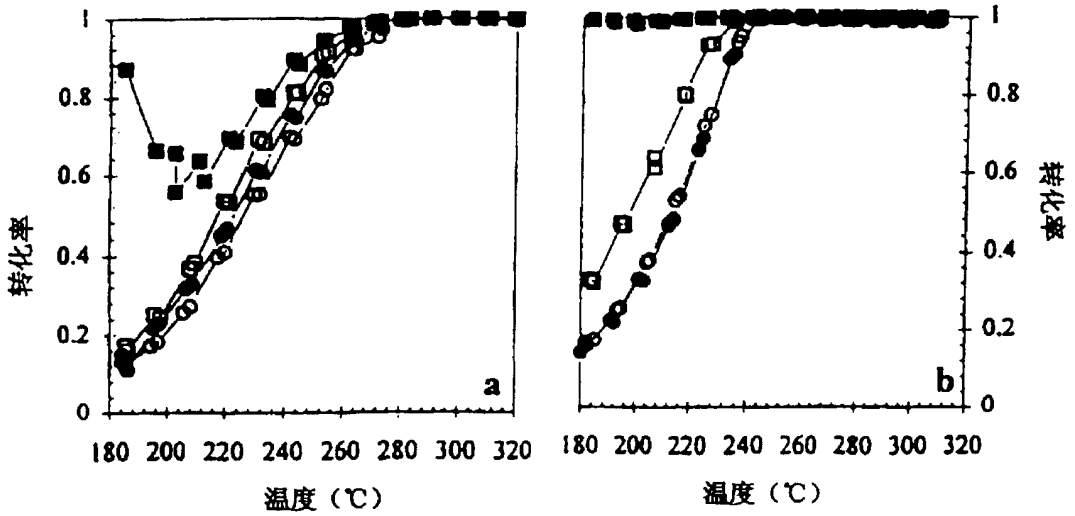

a: $ZnFe_2O_4$-参照
b: $ZnFe_2O_4$-柠檬酸
c: Fe(5)Zn(10)SiCl(2)
d: Fe(5)Zn(10)Si
计数（a.e）
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
多普勒速率（mm/s）

图3



Fe_7Zn 催化剂

a) Fe(5)Zn(10)Si-Cl.
b) Fe(5)Zn(10)Si.

硅胶上负载5%（重量）的铁氧化物
硫化氢转化率 ■第三次 □第四次
氧化为S的选择性 ●第三次 ○第四次

图4

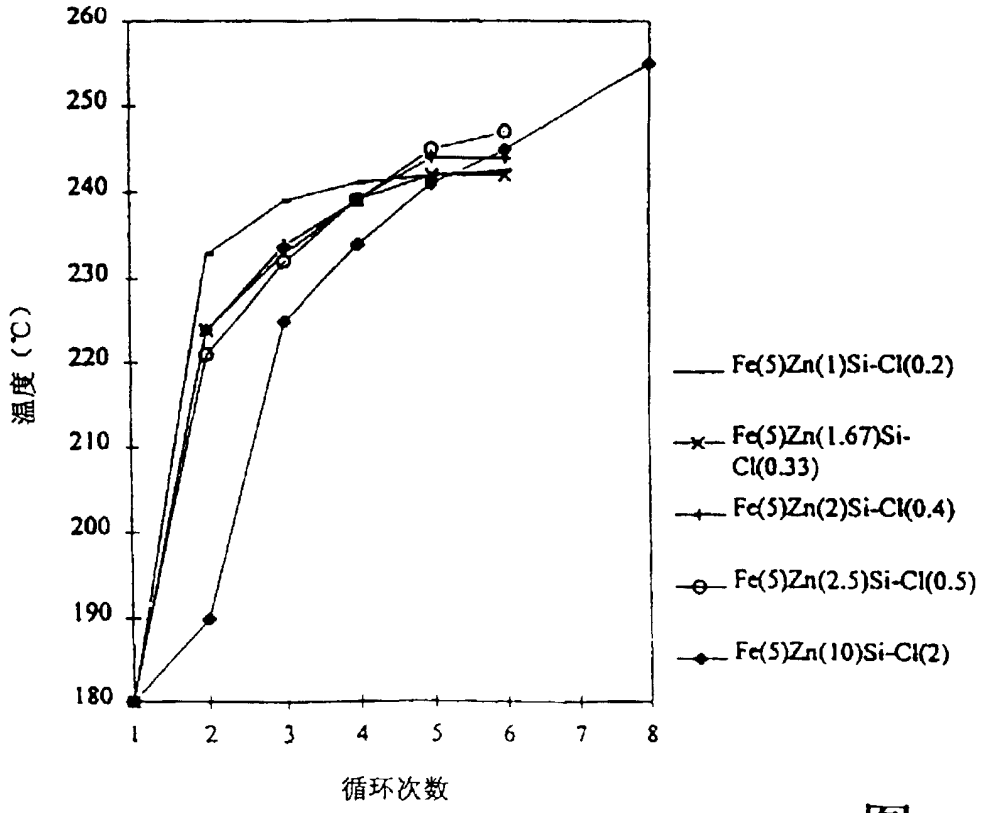


图5