

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

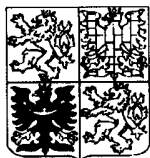
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3630-90

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 07. 90**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.07.89, 31.10.89**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **89/8901893, 89/8902690**

(33) Země priority: **NL, NL**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 35/10

B 01 J 23/74

B 01 D 53/52

C 01 B 17/04

(71) Přihlášovatel:

VEG-GASINSTITUUT N. V., Apeldoorn, NL;
COMPRIMO B. V., Amsterdam, NL;

(72) Původce:

Van Den Brink Peter John, Utrecht, NL;
Geus John Wilhelm, Bilthoven, NL;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, Jívanská 1/1273,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátor pro selektivní oxidaci
sirných sloučenin na elementární síru
a způsob selektivní oxidace sirných
sloučenin**

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje alespoň jeden katalyticky aktivní materiál vybraný ze skupiny sloučenin železa nebo směsi sloučenin železa a chromu, při čemž katalyzátor má specifický povrch nad 20 m²/g a střední poloměr porů alespoň 2,5 nm, avšak nanejvýš 200 nm, zatímco selektivita katalyzátoru pro oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru při 250°C v přítomnosti stechiometrických množství sirných sloučenin, zejména sirovodíku, a kyslíku a 30 % objemových vody je méně než o 15 % menší v přítomnosti vody. Při způsobu selektivní oxidace sirných sloučenin na elementární síru se plyn obsahující sirnou sloučeninu, zejména sirovodík, uvádí společně s plynem obsahujícím kyslík přes katalyzátor podle vynálezu za teploty nad 150°C.

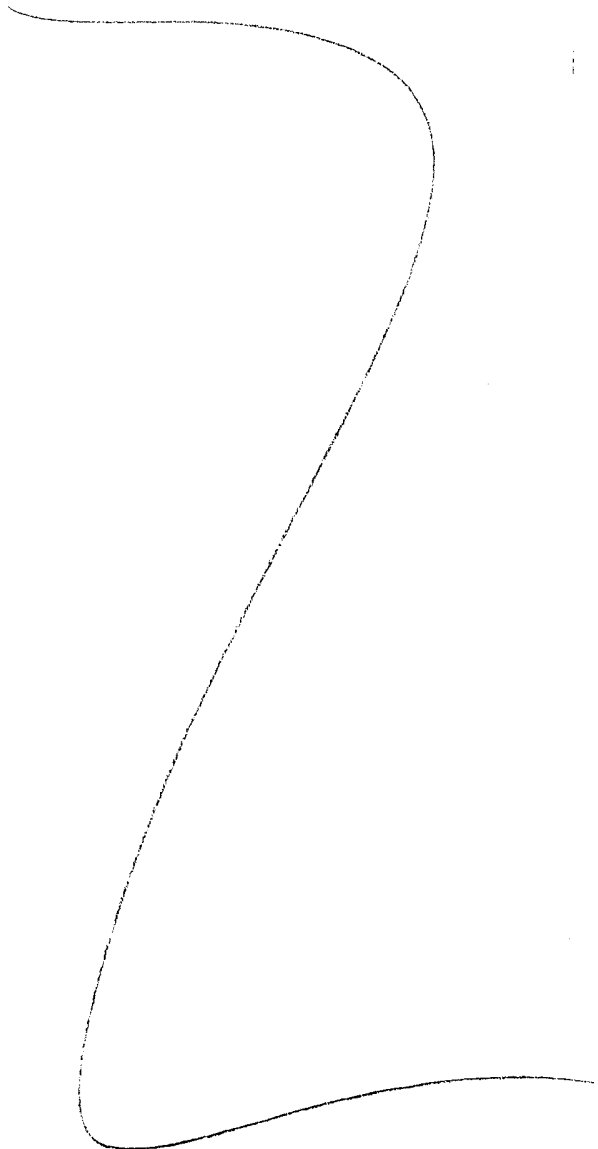
CZ 3630-90 A3

Katalyzátor pro selektivní oxidaci sirných sloučenin na elementární síru a způsob selektivní oxidace sirných sloučenin

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátoru pro selektivní oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru a způsobu selektivní oxidace sirných sloučenin, především sirovodíku, na elementární síru.

Dosavadní stav techniky

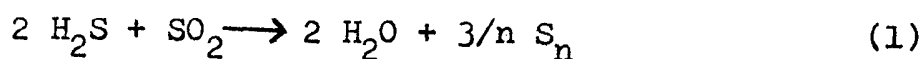


Vynález se týká katalyzátoru pro selektivní oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru, způsobu přípravy takového katalyzátoru, jakož i způsobu selektivní oxidace sirovodíku na elementární síru.

Je obecně známým požadavkem, že se plyny, které se dále zpracovávají v chemických postupech a které se dodávají do prodeje nebo vypouštějí do ovzduší, musí čistit od sirných sloučenin, zejména sirovodíku. Je tudíž znám velký počet postupů, které se zabývají odstraňováním sirovodíku z plynu.

Jednou z nejlépe známou metodou přeměny sirovodíku na neškodnou elementární síru je tak zvaný Clausův postup.

V Clausově postupu se však sirovodík nepřemění kvantitavně na elementární síru, hlavně vzhledem k té skutečnosti, že Clausova reakce ^Pneprobíhá do konce:



Zůstává zbytkové množství H_2O a SO_2 . V nynější době se obvykle nepovoluje vypouštět zbytkový plyn obsahující sirovodík, takže se plyn musí spalovat, při čemž se sirovodík a jiné sirné sloučeniny, jakož i elementární síra, přítomná v plynné fázi, ^{oxidují}oxydují na kysličník siřičitý.

Jelikož ekologické požadavky se stávají čím dále tím přísnější, toto spalování se již nadále nepovoluje, protože emise ^{oxidu}kysličníku siřičitého je při něm velmi vysoká. Je proto zapotřebí dále zpracovávat ^{zbytkový}koncový plyn z Clausova

zařízení, tak zvaný ^{koncový} zbytkový plyn, v tak zvaném zařízení pro koncové zpracování plynu.

Postupy zpracování koncového plynu jsou odborníkům dobře známé. Nejznámějším v dnešní době a nejúčinnějším postupem zpracování koncového plynu je SCOTův postup (viz GB-A- 1 461 070). Při tomto postupu se koncový plyn spolu s vodíkem propouští přes katalyzátor složený z ^{Ox₁₀V} kysličníku kobaltitého a ^{Ox₁₀V} kysličníku molybdenátého, nanesených na ^{Ox₁₀V} kysličníku hlinitém jako nosiči, při čemž se přítomný ^{Ox₁₀V} kysličník siřičitý redukuje katalyticky na sirovodík. Celkové množství sirovodíku se potom odloučí obvyklým způsobem absorpcí v kapalině. Nedostatkem SCOTova postupu je, že vyžaduje komplikované zařízení. Jiným nedostatkem je, že se při něm spotřebovává značné množství energie při opětném odstraňování sirovodíku z absorbentu.

Jinou možností přeměny sirovodíku obsaženého v koncovém plynu na elementární síru je tak zvaný postup BSR Selectox, popsáný v US-A 4 311 683. Podle tohoto postupu se plyn, obsahující sirovodík, smíchaný s kyslíkem propouští katalyzátorem, který obsahuje ^{Ox₁₀V} kysličníky vanadu a sirníky vanadu nanesené na nealkalickém, porovitém, oxidaci vzdorujícím nosiči.

Důležitým nedostatkem obou Scotových postupů a postupu Selectox je, že v obou případech se koncový plyn po hydrogenaci přítomných sirných sloučenin na sirovodík musí nejprve ochladit, aby se odstranila největší část vody, protože voda značně překáží absorpci a oxidaci si-

rovoďíku. Vzhledem ke značným požadovaným investicím jsou náklady na zpracování koncového plynu podle uvedených známých metod značně vysoké.

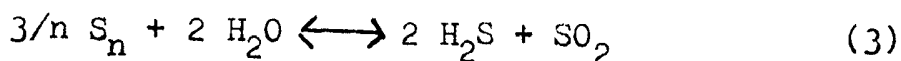
Jiný postup pro oxidaci sirovoďíku na elementární síru je popisován v U.S. patentovém spise 4 197 277. Podle tohoto postupu se plyn obsahující sirovoďík uvádí ve směsi s oxidačním plynem přes katalyzátor, který je složen z ^{OXIDU} kysličníků železa a ^{OXIDU} kysličníků vanadu jakožto aktivního materiálu a ^{OXIDU} kysličníku hlinitého jakožto nosiče. Nosičový materiál, který je impregnován aktivním materiálem, má dále specifický povrch větší než 30 m²/g a objem pórů 0,4 až 0,8 cm³/g, zatímco alespoň 12,5 % celkového objemu pórů je tvořen póry, které mají průměr větší než ^{30 nm} 300 Å. Ukázalo se, že se s tímto katalyzátorem ustavuje alespoň částečně Clausova rovnováha, takže nelze zabránit vzniku sirovoďíku. Výsledkem je tudíž, že účinnost tohoto postupu je nedostatečná.

Účinnost vzhledem k přeměně sirovoďíku na elementární síru se může obvykle nepříznivě projevovat, vznikají-li následující vedlejší reakce:

1. Pokračující oxidace síry:



2. Zpětná (nebo spíše zpětný chod způsobující) Clausova reakce:



Zde jednou vzniklá síra reaguje zpětně s vodní párou, která je rovněž přítomná, za vzniku sirovodíku a ^{OXIDU} kysličnku siřičitého.

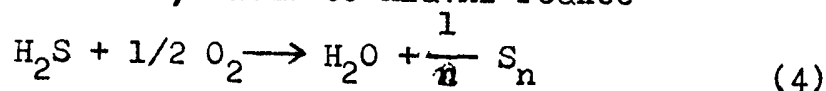
Vznikání shora uvedených vedlejších reakcí je částečně dáno praktickými podmínkami.

Koncový plyn obsahuje obvykle kromě elementární síry značné množství vodní páry, při čemž toto množství může přesahovat rozsah 10 až 40 % objemových. Vodní pára silně podporuje zpětný chod Clausovy reakce. Odstranit v podstatě veškerou páru se jeví samozřejmě jako technická ~~zá-~~nevýhoda, jelikož je zapotřebí dodatečný chladicí/zahřívací stupeň, dodatečný stupeň pro získávání síry nebo hydrogenační stupeň, po němž následuje stupeň, v němž se vodní pára prudce ochladí a odstraní jako voda. Je proto požadován postup, v němž by přeměna na elementární síru nebyla nepříznivě ovlivňována vodou obsaženou v uváděném plynu ke zpracování.

Jinou důležitou okolností je, že se obvykle při selektivní oxidaci používá jistého nadbytku kyslíku netoliko proto, aby se zabránilo sirovodíku "proklouznout", ale rovněž z toho důvodu, že je třeba uvažovat z hlediska kontroly technologie. Tento velký nadbytek kyslíku může však způsobit ^{OVAT} plynulou oxidaci vzniklé elementární síry, čímž se nepříznivě ovlivňuje účinnost postupu.

V U.S. patentovém spise 4 818 740 je popisován kata-

lyzátor pro selektivní oxidaci sirovodíku na elementární síru, jehož použitím lze zabránit zmíněným vedlejším reakcím ve velkém rozsahu, zatím co hlavní reakce



probíhá s dostatečným stupněm přeměny a s dostatečnou selektivitou.

Katalyzátor podle tohoto patentového spisu obsahuje nosič, jehož povrch vystavený plynné fázi neprojevuje za reakčních podmínek alkalické vlastnosti a katalyticky účinný materiál je nanesen na tento povrch. Dále, specifický povrch katalyzátoru je menší než $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a méně než 10 % celkového objemu pórů v katalyzátoru má poloměr pórů v rozsahu ~~5 až 500 Å~~ ⁰ $0,5$ až 50 nm .

Ačkoliv tento katalyzátor způsobil značný průlom v oboru odstraňování sirných sloučenin z plyných směsí, ukázalo se, že je zapotřebí dalších zlepšení a že tato zlepšení jsou možná.

Vzhledem k omezením kladeným na specifický povrch a na rozdělení poloměru pórů u předchozího katalyzátoru, kterážto omezení mají podstatnou roli pro dosažení požadovaných výsledků, vyvstala rovněž potřeba omezení množství aktivního materiálu, které lze použít u katalyzátoru. Výsledkem je, že výtěžek síry, kterého lze dosáhnout katalyzátorem podle dřívější^{ho} U.S. spisu, je poněkud limitován. Protože katalyzátor popsáný v uvedeném patentovém spise

má poměrně vysokou iniciační teplotu, je třeba pracovat při nízké prostorové rychlosti a tudíž používat poměrně velkého množství katalyzátoru, neboť konečná teplota plynu a katalyzátoru v loži by mohla být tak vysoká, že by se síra mohla tepeně oxidovat.

Účelem předkládaného vynálezu je získat katalyzátor pro selektivní oxidaci sirných sloučenin na elementární síru, který by měl velký specifický povrch, avšak u něhož by se neprojevovaly nevýhody většího specifického povrchu, jak je uvedeno ve zmíněném U.S. patentovém spise.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je katalyzátor pro selektivní oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru, jehož podstata je v tom, že obsahuje alespoň jeden katalyticky aktivní materiál vybraný ze skupiny sloučenin železa nebo směsi sloučenin železa a chromu, při čemž katalyzátor má specifický povrch nad 20 m²/g a střední poloměr porů alespoň 2,5 nm, avšak nanejvýš 200 nm, zatímco selektivita katalyzátoru pro oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru při 250 °C v přítomnosti stechiometrických množství sirných sloučenin, zejména sirovodíku, a kyslíku a 30 % objemových vody je méně než o 15 % menší než v přítomnosti vody.

Katalyzátor má střední poloměr porů nad 5 nm.

Jeho střední poloměr porů je nad 20 nm, s výhodou nad 32,5 nm.

Specifický povrch katalyzátoru je nad 25 m²/g.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu obsahuje katalyticky aktivní materiál nanesený na nosičový materiál.

Jako nosičový materiál obsahuje katalyzátor oxid křemičitý.

Katalyzátor podle vynálezu obsahuje katalyticky aktivní materiál nanesený na nosič v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, počítáno na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Katalyzátor s výhodou obsahuje alespoň jednu sloučeninu fosforu.

Katalyzátor podle vynálezu se skládá z katalyzátorových částic o průměru ^{0,8} až ¹²⁷ mm a poloměru porů alespoň 15 nm.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu se skládá z katalyzátorových částic o průměru 10 μm až 1 mm a poloměru porů 2,5 až 15 nm.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob selektivní oxidace sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru. Jeho podstata je v tom, že se plyn obsahující sirnou sloučeninu, zejména sirovodík, uvádí společně s plynem obsahujícím kyslík přes katalyzátor podle vynálezu za teploty nad 150 °C.

Při způsobu podle vynálezu se udržuje molární poměr kyslíku k sirné sloučenině, zejména k sirovodíku, v rozsahu 0,5 až 1,5.

Selektivní oxidace se provádí v pevném loži katalyzátorových částic o průměru 0,8 až 127 mm a poloměru porů alespoň 15 nm.

Selektivní oxidace se provádí ve fluidním loži katalyzátorových částic o průměru 10 μm až 1 mm a poloměru porů 2,5 až 15 nm.

Selektivní oxidace se s výhodou provádí v reaktoru, ve kterém je katalyzátor uložen na spékaném materiálu nebo na voštinovité struktuře.

S překvapením bylo zjištěno, že takový velmi specifický katalyzátor s poměrně velkým povrchem má dobrou aktivitu a současně dobrou selektivitu. Je samozřejmé, že vzhledem k popisu uvedenému ve shora zmíněném U.S. patentovém spise, lze očekávat, že aktivitu lze zlepšit, avšak selektivita na elementární síru by podstatně klesla. Ukázalo se však, že selektivita je velmi dobrá za předpokladu shora uvedených požadavků na poloměr porů a minimální Clausovu aktivitu.

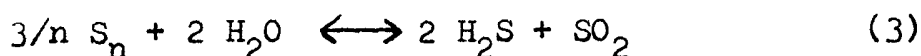
Tento poslední požadavek je velmi přísný požadavek, kterému vyhovu^{je} pouze omezený počet materiálů, když specifický povrch přesahuje $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Materiály používané v příkladech shora uvedeného U.S. patentového spisu 4 818 740 nevyhovují tomuto požadavku, přesahuje-li specifický povrch $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Kysličník hlinitý^{oxid} používán^{hlavně} ve zmíněném spise obsahuje vždy množství ~~hlinitku kyslíku~~ ^{oxidu} γ -kysličníku hlinitého, který je silně aktivní vzhledem ke Clausově reakci v případě uvedeného specifického povrchu.

Předkládaný vynález tudíž odstraňuje velký nedostatek, protože nyní je možné používat katalyzátor, který má výhody katalyzátoru, který je popsán v U.S. patentovém spise 4 818 740, při čemž lze^{používat} současně velkého specifického povrchu. Je zvláště překvapivé, že použitím význaku tohoto vynálezu, totiž potlačení^m Clausovy aktivity na minimum nebo zcela, v kombinaci se středním poloměrem pórů alespoň ^{2,5 μm} 25-A, se získá katalyzátor, který má dobrou aktivitu a dobrou selektivitu.

Jednou z výhod katalyzátoru podle tohoto vynálezu je, že poskytuje značné zlepšení aktivity na objemovou jednotku katalyzátoru. Toto má velké výhody, zejména tehdy, když se výrobní kapacita existujícího reaktoru má zvětšit.

Podotýká se, že u tohoto vynálezu je nepřítomnost Clausovy aktivity definována jako nepřítomnost vlivu vody na selektivitu oxidační reakce sirovodíku na síru v přítomnosti minimálně stechiometrického množství kyslíku O_2

při 250 °C. Podrobněji řečeno to znamená, že v přítomnosti 30 % objemových vody ^{nemá být} ~~nebyla by~~ selektivita reakce na elementární síru ^{více} ~~větš~~ než ^{0/}15 % nižší než je selektivita v nepřítomnosti vody. Tato definice Clausovy aktivity se zakládá na zvrátané Clausově reakci



Vy~~k~~azuje-li nějaký materiál Clausovu aktivitu, má přítomnost vody za následek, že reakce probíhá ve směru sirovodíku a ^{oxidu} kyslíčnicku siřičitého s částečnou přeměnou síry zase na sirovodík a kyslíčnick siřičitý. Sirovodík se potom oxiduje přítomným kyslíkem na síru a vodní páru, načež katalyzátor s Clausovou aktivitou přeměňuje síru zpět na ^{oxid} kyslíčnick siřičitý. Vzhledem ke ~~těto~~ konkurenci těchto reakcí způsobuje katalyzátor s polohami Clausovy aktivity v přítomnosti vody silný pokles aktivity.

"Specifickým povrchem", jak je uváděn v rozsahu vynálezu, se míní povrch BET, který je definován S. Brunauerem et al., J.A.C.S. 60, 309 (1938). Bylo použito adsorpce dusíku při 77 K podle tak zvaného měření v třech bodech. Ve výpočtu ^{byl} povrch molekul dusíku stanoven při ^{1,62 mm²} ~~16,2 A²~~.

Při stanovení středního poloměru pórů se vychází z válcovitého modelu pórů za použití následujícího vzorce:

$$\text{Střední poloměr pórů } (\bar{r}) = \frac{(0,1 \text{ mm})^3 \cdot 20\,000 \times \text{objem pórů (cm}^3/\text{g)}}{\text{povrch BET (m}^2/\text{g)}}$$

Objem pórů použitý v tomto vzorci je stanoven gravi-

metricky impregnací vodou ve vakuu. Specifický objem pórů lze také stanovit použitím rtuťové porosimetrie až do tlaku ^{200 MPa} 2000 bar. Hodnoty získané oběma metodami vykazují dobrou shodu.

Specifický povrch katalyzátoru podle tohoto vynálezu může být značně větší než je horní rozmezí podle U.S. patentového spisu 4 818 740, což je v protikladu s tím, co se uvádí ve zmíněném patentovém spise. Obvykleji bývá specifický povrch alespoň $25 \text{ m}^2/\text{g}$, jelikož při těchto hodnotách lze dosáhnout dobré aktivity.

Je výhodné, nepřesahuje-li specifický povrch katalyzátoru hodnotu $300 \text{ m}^2/\text{g}$ katalyzátoru. S vyššími hodnotami se obvykle nedosáhne žádných dalších zvláštních výhod.

Požadavek pokud se jedná o střední poloměr pórů, je důležitý vzhledem k povaze reakce. Existuje-li velmi mnoho malých pórů, nastává v tomto případě riziko plynulé oxidace síry na ^{Oxid} ~~kysličník~~ siřičitý jako výsledek příliš dlouhého zůstávání síry v pórech, což je nežádoucí. Optimální poloměr pórů závisí však také na velikosti částic katalyzátoru. Podle tohoto vynálezu se vyžaduje poloměr pórů alespoň ^{2,5 μm} ~~25~~ Å . Takový poloměr pórů lze používat zejména v těch situacích, kdy velikost ~~č~~ částic katalyzátoru je zcela malá. Jako příklady takových situací lze uvést použití práškového katalyzátoru ve fluidním loži katalyzátoru, který má velikost částic v rozsahu $10 \text{ } \mu\text{m}$ až 1 mm , nebo použití katalyzátoru, jenž musí být ^{nanesen} ~~aplikován~~ v tenké vrstvě na nosičový

materiál, například ze slinutého kovu nebo voštin. V takových případech se obvykle používá maximálního poloměru pórů v hodnotě ~~150 Å~~^{15 mm}. V takových případech se může s výhodou udržovat délka pórů malá, například pod maximem 100 μ m.

Podle jiného provedení tohoto vynálezu se katalyzátor skládá z částic, jako jsou tablety, výtlačky ^(výtlaky) (nebo pelety, jež mají průměr v rozsahu ~~1/32 až 1/2~~^{0,8 až 127 mm} palce. Takové katalyzátory se s výhodou používají v reaktorech se stálým ložem, kde velikost částic je důležitým činitelem k ovlivňování poklesu tlaku napříč reaktoru. S tímto provedením katalyzátoru podle tohoto vynálezu se získají optimální výsledky, použije-li se poloměru pórů alespoň ~~150 Å~~^{15 mm}.

Výhodný střední poloměr pórů je obvykle alespoň ~~50 Å~~^{50 mm} pro požadovanou selektivitu, obvykleji alespoň ~~200 Å~~^{20 mm} a použije-li se katalyzátoru s velkými částicemi, pak alespoň ~~325 Å~~^{32,5 mm}, zatím co 200~~Å~~ je horní limit. Nezáskají se obvykle žádné dodatečné výhody nad uvedeným limitem, zatím co na druhé straně mohou nastávat problémy při přípravě nosiče. Obvykle se dává přednost střednímu poloměru pórů, který nepřesahuje ~~500 Å~~^{50 mm}.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu obsahuje obvykle 0,1 až 100 % hmotnostních, počítáno na celkovou hmotnost katalyzátoru, materiálu, který je katalyticky aktivní pro selektivní oxidaci sirovodíku na elementární síru.

Je nutno zdůraznit, že se zde jedná o aktivní materiál, který je přístupný reagujícím plynům. Slinováním nebo ji-

ným způsobem přípravy může se však část aktivního materiálu, zejména pokud se jedná o ~~to~~ oxidy kovu, ^{kapouzdřit,} ~~zakapslovat,~~ například zmenšením pórů v katalyzátoru způsobeném sli- nutím. Rozdíl mezi zapouzdřeným oxidem kovu a oxidem ko- vu přítomným na nosiči lze však snadno stanovit TPR, tj. teplotně programovanou redukcí. Podrobnosti této měřicí techniky jsou popsány v publikaci N.W. Hurst, S.J.Gentry, A.Jones a B.D. McNicol, Catal. Rev. Sci. Eng. 24 (2), 233-309 (1982). Množství oxidu kovu, které je přítomno a ^uprístupno plynům, lze takto snadno stanovit.

Jako výkonného katalyticky aktivního materiálu se používá sloučeniny kovu, nebo směsi sloučenin kovů, po- případě v kombinaci s jednou nebo několika nekovovými sloučeninami.

Jako katalyticky aktivního materiálu se s výhodou používá sloučenina železa nebo sloučenina železa a chromu. Jako efektivní se volí molární poměr Cr:Fe, který je men- ší než 0,5, s výhodou pak v rozsahu 0,02 až 0,3.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu může obsahovat jednu nebo více látek jako promotor. Vhodnými promotoro- vými materiály podle tohoto vynálezu jsou fosforečné sloučeniny. Tyto materiály mohou se nanášet na katalyzá- tor ^{TAKE} ~~inter-alia~~ impregnací rozpustnou fosforečnou sloučeni- nou.

Katalyzátor obsahuje obvykle nosičový materiál, na nějž je nanesen katalyticky aktivní materiál. Je možné

však také vyrábět katalyzátor, který neobsahuje žádný zvláštní nosičový materiál, ale jehož celková masa se skládá v podstatě z katalyticky aktivního materiálu. Dává se však přednost používání nosičového materiálu, na nějž byl nanesen katalyticky aktivní materiál.

Aktivní složka je přítomná na nosiči v množství s výhodou v rozsahu 0,1 až 40 % hmotnostních, výhodněji pak 0,1 až 10 % hmotnostních, počítáno na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Obecně se jako nosiče používá keramického materiálu, který při reakčních podmínkách neprojevuje Clausovu aktivitu anebo se desaktivuje, pokud se jedná o tuto aktivitu. Je však také možné používat jako nosiče jiné materiály, které neprojevují žádnou Clausovu aktivitu, nebo ji projevují jen v nepatrném stupni, vyhovují požadavku klade- nému na poloměr pórů a jsou tepelně stálé. Jako příklady lze uvést tepelně stálé nekeramické materiály, jako jsou kovové síťové struktury a povrchy (nezcela) slinutých materiálů. Velmi vhodnou je voštinovitá struktura, která má vysokou tepelnou vodivost. Vhodnými materiály pro ta- kové nosiče jsou různé kovové slitiny, které jsou stálé za reakčních podmínek. Jako příklady lze uvést kovy, jako je železo, chrom nebo nikl, nebo slitiny, které obsahují jeden nebo více těchto kovů.

Použití slinutých kovů nebo voštinovitých struktur

jako konstrukčních materiálů v reaktoru, nebo jako n^osičového materiálu, je výhodné, jeliž^{kož} se tím umožňuje účinná kontrola tepla v reaktoru. Je to vzhledem k tomu, že takové materiály umožňují snadný přenos tepla, čímž se umožňuje přívod tepla a/nebo rozptýlení/^{jeho}menšího množství. S výhodou se katalyzátor nanáší na kov v tenké vrstvě. Může se nanášet toliko katalyticky aktivní materiál nebo katalyticky aktivní materiál spolu s nosičovým materiálem. V posledním případě se s výhodou nanáší tenká vrstva katalyzátoru. Pak má katalyzátor s výhodou poměrně malý poloměr pórů, čímž se dosáhne dostatečně aktivního povrchu. Specifický povrch katalyzátoru přesahuje pak s výhodou 100 m²/g. V takovém případě se s výhodou používá katalyzátor s poměrně malými póry, například délka pórů je menší než 100 μm.

Jak bylo předem vysvětleno, je k^{o x n}ysličník hlinitý jako takový obecně méně vhodný jako nosič. Je však nutno připomenout, že kysličník křemičitý, u něhož poloměr pórů a specifický povrch vyhovuje stanoveným požadavkům, poskytuje dobré výsledky, když je použit jako nosič, a jeho použití je proto třeba dávat přednost.

V podstatě lze katalyzátor podle tohoto vynálezu připravovat známými metodami pro přípravu (nanesených) katalyzátorů.

Nenanesené katalyzátory se s výhodou připravují (současným) srážením aktivní složky nebo složek. Používě-li

se více než jedné aktivní složky, mohou se tyto složky popřípadě srážet postupně. Při přípravě se podmínky musí volit tak, aby se získal materiál, který má požadovanou strukturu a vlastnosti anebo aby se mohl přeměnit na takový materiál.

Jelikož je výhodné používat katalyzátor s nosičem, je třeba vycházet z nosičového materiálu, který již sám o sobě má vhodný střední poloměr ^{částic} a neprojevuje žádnou Clausovu aktivitu, anebo ji projevuje pouze minimálně.

Aby se ^{nosič} katalyzátoru uvedl do patřičné formy, lze jej popřípadě ^{podrobit} předem zpracování ^T slinováním.

V případě potřeby lze zpracování slinováním provádět s konečným katalyzátorem, při čemž se jeho mikropóry však slinováním zpečou.

Při přípravě nanášených katalyzátoru vyžaduje homogení nanesení katalyticky aktivního materiálu na nosičový materiál zvláštní péči a dále se musí zajistit, aby se homogenita udržovala během ~~postupu~~ sušení a kalcinace jakož i po něm.

Aby se vyhovělo těmto požadavkům, je velmi účinné připravovat takový katalyzátor "suchou" impregnací nosičového materiálu roztokem ^k prekursoru aktivní složky nebo aktivních složek. Tato metoda je známá jako tak zvaná metoda počátečního smočení. Dobré výsledky se dosahují s roztokem komplexu EDTA. K roztoku se může přidat jisté množství sloučeniny, která zvětšuje viskozitu, jako je

hydroxyethylcelulosa. Impregnováním nosičového materiálu tímto roztokem pomocí metody počátečního smočení se získá katalyzátor, jehož aktivní materiál je nanesen velmi homogenně.

Vynález se rovněž týká způsobu selektivní oxidace sloučenin obsahujících síru, zejména sirovodíku, na elementární síru za použití katalyzátoru podle tohoto vynálezu.

Při tomto postupu se sirovodík oxiduje přímo na elementární síru, a to tak, že se plyn, který obsahuje sirovodík, uvádí spolu s plynem obsahujícím kyslík přes katalyzátor za zvýšené teploty.

Je třeba upozornit, že pro dosažení optimálních výsledku nehí rozhodující toliko struktura katalyzátoru, ale rovněž parametry dodržované při postupu. Zvláště důležité je dodržovat zvolenou teplotu a dobu kontaktování při oxidaci. Použití předkládaného katalyzátoru k tomuto účelu umožňuje toleranci v nadbytku kyslíku a/nebo přítomnosti vody v plynu, který se zpracovává.

Oxidační postup se provádí přidáním takového množství kyslíku nebo plynu obsahujícího kyslík k plynu, který obsahuje sirovodík, použitím o sobě známého regulačního poměru, aby molární poměr kyslíku k sirovodíku byl 0,5 až 5,0, s výhodou pak mezi 0,5 a 1,5.

Postupu podle tohoto vynálezu lze používat pro selektivní oxidaci všech plynů, které obsahují sirné sloučeniny, zejména sirovodík. Příklady postupů, při kterých

vhodně
lze/používat oxidace podle tohoto vynálezu, jsou postupy popsané v evropské patentové přihlášce 91551, evropské patentové přihlášce 78690 a U.S. patentovém spise 4 311 683.

Postup podle tohoto vynálezu ~~je~~ se znamenitě hodí k oxidaci plynu, který neobsahuje více než 1,5 % sirovodíku, jelikož se v takovém případě může používat normální, adiabatický pracující reaktor.

Při oxidaci se vstupní teplota katalyzátorového lože volí nad 150 °C a s výhodou nad 170 °C. Tato teplota je z části diktována požadavkem, že teplota katalyzátorového lože má být nad teplotou rosného bodu vznikající síry.

Používá-li se stálého lože katalyzátorových částic, mají částice s výhodou průměr v rozsahu ^{0,8 až 12,7 mm} ~~1/32 až 1/2~~ palce a poloměr pórů alespoň ^{15 mm} ~~150~~ Å. Pro použití ve stálém loži se může také používat částic katalyzátoru ve formě kroužků, pelet, makaronovitých struktur, dutých zrn apod. Výhodou při tom je, že se takto může získat nižší pokles tlaku při stejné výši lože.

Použije-li se naopak fluidizovaný reaktor, používá se s výhodou částic katalyzátoru, které mají průměr v rozsahu 10 ^{2,5 až 15 mm} /um až 1 mm a poloměr pórů v rozmezí ⁰ ~~25 až 150~~ Å.

Jedna z výhod použití vynálezu spočívá ve skutečnosti, že se dosáhne zvýšené aktivity, zatím co se zachová selektivita, což vede k lepším výtěžkům síry. Vynález rovněž umožňuje, že počáteční teplota plynu může být nižší, protože katalyzátor má nižší iniciační teplotu.

Vzhledem k isotermní povaze oxidační reakce a skutečnosti, že při přespříliš vysoké teplotě může nastávat neselektivní tepelná oxidace sirných sloučenin, je ^{velmi} důležité snížit počáteční teplotu s hlediska zvýšení výtěžku síry.

O sobě známými opatřeními se obvykle udržuje maximální teplota v katalyzátorovém loži pod 330 °C a s výhodou pak pod 300 °C.

Je-li obsah sirovodíku větší než 1,5 % objemových, může se stát, že je třeba podniknout opatření k zabránění tomu, aby se teplota v oxidačním reaktoru příliš zvyšovala vlivem tepla uvolňovaného při reakci. Mezi taková opatření patří například použití chlazeného reaktoru, například trubkového reaktoru, v němž je katalyzátor v trubce, která je obklopena chladičem. Takový reaktor je známý z evropského patentového spisu 91551. Reaktor obsahující chladicí prvek lze rovněž používat. Dále je možné vracet zpracováváný plyn po ochlazení do vstupu reaktoru, čímž se dosáhne dodatečného zředění plynu, který se má oxidovat, nebo obdobně, plyn, jenž se má oxidovat, lze distribuovat do více oxidačních reaktorů za současného přívodu vzduchu k oxidaci do jednotlivých reaktorů.

Podle zvláštního provedení postupu podle tohoto vynálezu se katalyzátor používá jako fluidní médium v reaktoru s ložem ve vzosu (fluidizovaným). Takto lze dosáhnout optimálního přenosu tepla.

Podle dalšího zvláštního provedení se katalyzátor používá ve formě fixované struktury, například voštinovité, o velké tepelné vodivosti, čímž se rovněž vhodně zabraňuje nežádoucímu zvýšení teploty katalyzátoru.

Způsobu podle tohoto vynálezu lze používat zvláště výhodně pro selektivní oxidaci sirovodíku obsaženého ve zbytkových (koncových) plynech vystupujících z Clausova zařízení. Nehledě na velmi vysokou selektivitu katalyzátoru podle tohoto vynálezu, získá se takto velmi důležitá další výhoda, protože není nadále zapotřebí odstraňovat před oxidací vodu. Používá-li se způsobu podle tohoto vynálezu k oxidaci zmíněných koncových plynů, nechají se tyto plyny s výhodou projít nejprve hydrogenačním reaktorem, v němž je například uložen katalyzátor obsahující kobalt a molybden; v tomto reaktoru se všechny sloučeniny obsahující síru hydrogenují na sirovodík.

Podle jiné varianty způsobu podle tohoto vynálezu se selektivní oxidační stupeň, v němž se používá katalyzátoru podle tohoto vynálezu, kombinuje s následujícím hydrogenačním stupněm, po němž následuje absorpce sirovodíku, jak je popsáno v evropské patentové přihlášce 71983. Takto se odstraní 98 % sirných sloučenin, které jsou přítomné, v části předchozí hydrogenace, takže hydrogenační stupeň a absorpční hmota nejsou nadměrně zatěžovány. Takto lze dosáhnout až 100%ního výtěžku síry.

Podle jedné varianty tohoto postupu je možné po hydrogenačním stupni znovu používat selektivní oxidaci podle tohoto vynálezu místo absorpční hmoty, při čemž se takto získá celkové procento 99,5 až 99,8 % výtěžku síry.

Způsob podle tohoto vynálezu je dále zvlášť vhodný pro desulfurizaci například kouřových plynů, rafinérského plynu (ze zpracování ropy), bĕjoplynu, plynu z koksárenských pecí, plynných odpadů z chemických zařízení, jako je výroba viskozy, nebo plynů, které se ^{VY} napouštějí v místech extrakce plynu a/nebo oleje.

Při postupu podle tohoto vynálezu se plyn obsahující sirnou páru, přicházející ze stupně selektivní oxidace, uvádí, popřípadě po kondenzaci a oddělení největší části síry, přes lože, v němž se síra odstraňuje kapilární adsorpcí, při čemž se procento získání síry zvětšuje ve skutečnosti na 100 %.

Vynález je blíže objasňován na podkladě následujících příkladů. Hodnoty povrchu BET a ~~polo~~ střední poloměr pórů, jež jsou v příkladech specifikovány, se stanoví shora popsaným způsobem.

PŘÍKLADY PROVEDENÍ VYNÁLEZU

Příklad 1a

100 g kysličníku křemičitého (Degussa OX-50, B.E.T. 42 m²/g) se smíchá se 147 g vody a 1,5 g HEC (hydroxyethylen-celulosa) a tvaruje vytlačováním. Výtlačky se

suší při 100 °C. Aby se dosáhlo dostatečné mechanické pevnosti výtlačků (výlisků), kalcinují se (praží) při 700 °C. Takto předem získaný vytvarovaný nosič má povrch BET 45,5 m²/g, objem pórů 0,8 cm³/g a střední poloměr pórů ~~350 Å~~ 350 nm.

Příklad 1b

0,44 g EDTA (ethylen-diamin-tetraoctová kyselina) se rozpustí v 10 % amoniaku, čímž se získá roztok o hodnotě pH 7. Potom se přidá 0,52 g Cr(NO₃)₃·9H₂O a 2,05 g NH₃FeEDTA·1,5H₂O k uvedenému roztoku. Takto získaná kaše se upraví 25%ním amoniakem na pH 6 a doplní demineralizovanou vodou na celkový objem 8 ml. Výsledkem je červený roztok.

10 g výtlačků získaných podle příkladu 1a se potom impregnuje 8 ml roztoku. Výtlačky se potom suší 5 hodin při teplotě místnosti a nato 5 hodin při 120 °C. Zahřátím suchého vzorku při 500 °C ve vzduchu po dobu 5 hodin se vytvoří vrstva oxidu železitého a oxidu chromitého. Takto získaný katalyzátor má povrch BET 45,9 m²/g, objem pórů 0,75 cm³/g a střední poloměr pórů ~~325 Å~~ 325 nm. Obsah kyslíčnicku železitého je 4 % hmotnostní a obsah kyslíčnicku chromitého je 1 % hmotnostní, počítáno na hmotnost katalyzátoru.

Příklad 2

2,58 g NH₃FeEDTA·1,5H₂O se rozpustí ve 3 ml demineralizované vody. ~~Kyselost~~ ^{Reakce} roztoku se upraví na hodnotu pH

rovnou ^{2,10} 6,25%~~m~~ roztokem amoniaku. V tomto roztoku se rozpustí 0,10 g diamoniumhydrogenfosfátu. K roztoku se přidá demineralizovaná voda v množství, aby celkový objem byl 8 ml. Jako výsledek se získá červený roztok.

10 g výtlačků získaných podle příkladu 1a se impregnuje 8 ml roztoku. Potom se impregnované výtlačky suší 5 hodin při teplotě místnosti a dalších 5 hodin při 120 °C. Zahříváním vysušeného vzorku při 500 °C ve vzduchu po dobu 5 hodin se vytvoří vrstva ^{OXIDU} kysličníku železitého a ^{OXIDU} kysličníku fosforečného. Výsledný katalyzátor má povrch BET 40,12 m²/g, objem pórů 0,72 cm³/g a střední poloměr pórů ^{35 nm} 350-Å. Katalyzátor obsahuje 5 % hmotnostních ^{OXIDU} kysličníku železitého a molární poměr fosfor:železo je 1,9.

Příklady 3 a 4

Z katalyzátorů podle příkladů 1 a 2 se připraví pro-
sátí^m podíly s velikostí částic mezi 0,4 a 0,6 mm. Křemí-
ková reaktorová trubka, která má průměr 8 mm, se naplní
1 ml tohoto katalyzátoru. Od hlavy dolů se přes kataly-
zátor uvádí plynná směs následujícího molárního složení:
4 % O₂, 1 % H₂S, 30 % H₂O v hlavě (He). Prostorová rych-
lost (Nml plynu na ml katalyzátoru za hodinu) plynu je
12 000 h⁻¹. Teplota se zvyšuje po 20 °C z teploty 200 °C
na 300 °C a potom ^{se} sníží zase ^{na} 200 °C. Vytvořené páry síry
se kondenzují směrem dolů po proudu v reaktoru při 130 °C.
Vodní pára se odstraňuje ³ ² ¹ ~~pre vedu propustnou membránou~~

MEMBRÁNOU PROPUSTNOU PRO VODU

(Permapure). Složení vstupujícího a vystupujícího plynu se stanovuje plynovou chromatografií.

Výsledky pokusů jsou shrnuty v následujících tabulkách 1 až 3. V tabulkách je rovněž uvedeno srovnání s katalyzátorem připraveným podle příkladu 1 U.S. patentového spisu 4 818 740 (příklad A, tabulka 1).

Tabulka 1

Příklad	Teplota (lože) °C	Aktivita %	Selektivita %	Výtěžek %
A	200	17	97	16
	220	35	96	34
	240	54	95	51
	260	70	95	67
	280	93	93	86
	300	99	79	78

Tabulka 2

Příklad	Teplota (lože) °C	Aktivita %	Selektivita %	Výtěžek %
3	200	35	96	34
	220	73	96	70
	240	93	94	87
	260	99	93	92
	280	100	80	80
	300	100	64	64

Tabulka 3

Příklad	Teplota (lože) °C	Aktivita %	Selektivita %	Výtěžek %
4	200	36	98	35
	220	60	97	58
	240	85	96	82
	260	99	95	94
	280	100	82	82
	300	100	62	62

Příklady 5 a 6

Zahříváním výlisků ^{OX 10V} kysličníku hlinitého ve formě gama při 1200 °C se získá forma alfa ^{OX 10V} kysličníku hlinitého s malým povrchem. Specifický povrch je 10 m²/g, objem pórů 0,6 cm³/g a střední poloměr pórů ^{170 nm} 1200 Å. ^{OX 10V} Kysličník křemičitý s malým povrchem se připraví podle příkladu 1.

Z těchto nosičových materiálů se prosátím připraví podíl, který má velikost částic mezi 0,4 a 0,6 mm. Křemíková minireaktorová trubice o průměru 8 mm se naplní 1 ml tohoto nosičového materiálu. Tímto materiálem se směrem od hlavy dolů propouští plynná směs o následujícím složení: 0,5 % SO₂, 1 % H₂S v hlavě. Prostorová rychlost plynu je 12 000 h⁻¹ a teplota se zvyšuje po stupních 20 °C od 200 °C do 300 °C a zase zpátky. Vznikající sirná pára se kondenzuje směrem dolů po proudu v reaktoru při 130 °C. Složení vstupního a výstupního plynu se stanovuje plynovou chromatografií.

V následující tabulce 4 je vyjádřen~~o~~ stupeň konverze sirovodíku (aktivity) v závislosti na teplotě.

Tabulka 4

Teplota °C	Clausova <i>Taktivita</i>	
	SiO ₂ %	α -Al ₂ O ₃ %
200	10	86
220	12	83
240	16	81
260	23	80
280	27	79
300	32	78

Příklad 7

2,58 g NH₃FeEDTA.1,5H₂O se rozpustí ve 3 ml demineralizované vody. Hodnota pH roztoku se upraví na 6 použitím 25%ního roztoku amoniaku. V takto získaném roztoku se rozpustí 0,10 g hydrogenfosfátu diamonného. K roztoku se přidá demineralizovaná voda do celkového obsahu 9,0 ml.

Těmito 9,0 ml roztoku se impregnuje 10 g výtlačků ^{oxydu} kysličníku křemičitého, který má specifický povrch 126 m²/g. Impregnované výtlačky se suší při teplotě místnosti 5 hodin a potom při 120 °C dalších 5 hodin. ~~Sušením~~ Zahříváním vysušeného vzorku ve vzduchu při 500 °C po dobu 5 hodin se

vytvoří vrstva oxidu fosforečného-oxidu železitého. Takto vytvořený katalyzátor má specifický povrch BET 128,4 m²/g, objem pórů 0,87 cm³/g a střední poloměr pórů ^{14 mm φ} 140 Å. Katalyzátor obsahuje 5 % hmotnostních ^{OXIDU} kysličníku železitého a molární poměr fosfor:železo je 1:9.

Příklad 8

2,58 g NH₃FeEDTA.1,5H₂O se rozpustí ve 3 ml demineralizované vody. Hodnota pH roztoku se upraví na 6 přidáním 25%ního roztoku amoniaku. V tomto roztoku se rozpustí 0,10 g hydrogenfosfátu diamonného. K roztoku se přidá demineralizovaná voda do celkového objemu 7,4 ml.

10 g OX200 (DEGUSSA) se specifickým povrchem 180 m²/g se impregnuje uvedenými 7,4 ml roztoku. Materiál se suší při teplotě místnosti 5 hodin a potom při 120 °C dalších 5 hodin. Zahříváním suchého vzorku ve vzduchu při 500 °C po dobu 5 hodin se vytvoří vrstva z ^{OXIDU} kysličníku železitého a ^{OXIDU} kysličníku fosforečného. Takto vytvořený katalyzátor má specifický povrch BET 182 m²/g, objem pórů 0,71 cm³/g a střední poloměr pórů ^{φ mm φ} 80 Å. Katalyzátor obsahuje 5 % ^{OXIDU} hmotnostních kysličníku železitého a poměr fosfor:železo je u něho 1:9.

Katalyzátory podle příkladů 7 a 8 se prosejí a podíl 0,4 až 0,6 ml v množství 1 ml se vloží do křemíkové trubice o průměru 8 mm.

Tímto katalyzátorem se uvádí od hlavy směrem dolů

plynná směs následujícího složení: 0,5 % SO₂^a 1 % H₂S v hlavě. Prostorová rychlost plynu je 12 000 h⁻¹ a teplota se zvyšuje postupně po 20 °C z 200 °C na 300 °C a potom zase zpět. Sírná pára, která při tom vzniká, se kondenzuje po proudu směrem dolu v reaktoru při 130 °C. Složení vstupujícího a vystupujícího plynu se stanovuje plynovou chromatografií.

V následujících tabulkách 5 a 6 je udán stupeň přeměny sirovodíku (aktivity) v závislosti na teplotě.

Tabulka 5

Příklad	Teplota (lože) °C	Aktivita %	Selektivita %	Výtěžek %
7	200	60	96	58
	220	82	95	78
	240	98	93	91
	260	100	90	90
	280	100	76	76
	300	100	50	50

Tabulka 6

Příklad	Teplota (lože) °C	Aktivita %	Selektivita %	Výtěžek %
8	200	80	94	75
	220	96	93	89
	240	100	90	90
	260	100	76	76
	280	100	55	55
	300	100	10	10

Příklad 9

2,58 g $\text{NH}_3\text{FeEDTA} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí ve 3 ml demineralizované vody. Roztok se upraví na pH v hodnotě 6 přidáním 25%~~ního~~ roztoku amoniaku. K tomuto roztoku se přidá a rozpustí 0,071 g dihydrátu citranu trisodného. Přidá se až demineralizovaná voda/do celkového objemu 8 ml roztoku.

10 g výtlačků získaných podle příkladu 1a se impregnuje 8 ml roztoku. Impregnované výtlačky se potom suší 5 hodin při teplotě místnosti a dalších 5 hodin při 120 °C. Zahříváním suchého vzorku při 500 °C ve vzduchu po 5 hodin se vytvoří vrstva ^{OXIDU} kysličníku železitého-kysličníku sodného. Výsledný katalyzátor má specifický povrch BET 40,12 m²/g, objem pórů 0,72 cm³/g a střední poloměr pórů ^{3,5 nm} 350 Å. Katalyzátor obsahuje 5 % hmotnostních ^{OXIDU} kysličníku železitého a molární poměr sodík:železo je 1:9.

Stejným způsobem jako v příkladě 3 ~~by~~ se stanoví konverzní aktivita a selektivita. Toto dokazuje neočekávaný účinek přidání alkalického kovu ke katalyzátoru podle vynálezu.

Tabulka 7

Příklad	Teplota (lože) °C	Aktivita %	Selektivita %	Výtěžek %
A	200	44	99	44
	220	58	97	57
	240	80	96	77
	260	100	94	94
	280	100	89	89
	300	100	76	76

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor pro selektivní oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru, *vyznačující se tím*, že obsahuje alespoň jeden katalyticky aktivní materiál vybraný ze skupiny sloučenin železa nebo směsi sloučenin železa a chromu, přičemž katalyzátor má specifický povrch nad $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a střední poloměr porů alespoň $2,5 \text{ nm}$, avšak nanejvýš 200 nm , zatímco selektivita katalyzátoru pro oxidaci sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru při $250 \text{ }^\circ\text{C}$ v přítomnosti stechiometrických množství sirných sloučenin, zejména sirovodíku, a kyslíku a 30 % objemových vody je méně než o 15 % menší než v přítomnosti vody.

2. Katalyzátor podle nároku 1, *vyznačující se tím*, že jeho střední poloměr porů je nad 5 nm .

3. Katalyzátor podle nároku 2, *vyznačující se tím*, že jeho střední poloměr porů je nad 20 nm , s výhodou nad $32,5 \text{ nm}$.

4. Katalyzátor podle nároků 1 až 3, *vyznačující se tím*, že jeho specifický povrch je nad $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. Katalyzátor podle nároků 1 až 4, *vyznačující se tím*, že obsahuje katalyticky aktivní materiál nanesený na nosičový materiál.

6. Katalyzátor podle nároku 5, *vyznačující se tím*, že jako nosičový materiál obsahuje oxid křemičitý.

7. Katalyzátor podle nároku 5 nebo 6, *vyznačující se tím*, že obsahuje katalyticky aktivní materiál nanesený na nosič v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, počítáno na celkovou hmotnost katalyzátoru.

8. Katalyzátor podle nároků 1 až 7, *vyznačující se tím*, že obsahuje alespoň jednu sloučeninu fosforu.

9. Katalyzátor podle nároků 1 až 8, *vyznačující se tím*, že se skládá z katalyzátorových částic o průměru ~~8~~^{0,8} až ~~127~~¹²⁷ μm a poloměru porů alespoň 15 nm .

10. Katalyzátor podle nároků 1 až 9, *vyznačující se tím*, že se skládá z katalyzátorových částic o průměru $10 \mu\text{m}$ až 1 mm a

poloměru porů 2,5 až 15 nm.

11. Způsob selektivní oxidace sirných sloučenin, zejména sirovodíku, na elementární síru, *vyznačující se tím*, že se plyn obsahující sirnou sloučeninu, zejména sirovodík, uvádí společně s plynem obsahujícím kyslík přes katalyzátor podle některého z nároků 1 až 10 za teploty nad 150 °C.

12. Způsob podle nároku 11, *vyznačující se tím*, že se při něm udržuje molární poměr kyslíku k sirné sloučenině, zejména k sirovodíku, v rozsahu 0,5 až 1,5.

13. Způsob podle nároku 11 nebo 12, *vyznačující se tím*, že se selektivní oxidace provádí v pevném loži katalyzátorových částic o průměru ^{0,8 až 127} ~~2~~ mm a poloměru porů alespoň 15 nm.

14. Způsob podle nároku 11 nebo 12, *vyznačující se tím*, že se selektivní oxidace provádí ve fluidním loži katalyzátorových částic o průměru 10 μm až 1 mm a poloměru porů 2,5 až 15 nm.

15. Způsob podle nároku 11 nebo 12, *vyznačující se tím*, že se selektivní oxidace provádí v reaktoru, ve kterém je katalyzátor uložen na spékaném materiálu nebo na voštinovité struktuře.

~~Zastupuje:~~