



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88109234.7

[51] Int.Cl<sup>+</sup>  
B01J 35/02

[43] 公开日 1989年8月30日

[22] 申请日 88.12.21

[30] 优先权

[32] 87.12.23 [33] FR [31] 87/18010

[71] 申请人 罗纳·布朗克化学股份有限公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 蒂里·肖邦 埃里克·奎莫尔

帕特里克·诺弟尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 王 杰

B01J 23/10 B01J 21/06

B01J 21/02 B01D 53/36

说明书页数: 8 附图页数:

[54] 发明名称 用于处理废气的催化剂与处理废气的方法

[57] 摘要

本发明涉及处理含有含硫化合物用的催化剂和处理这些废气的方法。更确切地说,本发明涉及利用 Claus 反应和硫化碳化合物的分解反应,处理含有诸如 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、CS<sub>2</sub> 元素硫的化合物的废气所使用的催化剂。这种催化剂具有多叶型,确切地说,具有三叶或四叶型,它们能改善催化剂的效率并得到与用热力学定律计算的理论值相近似的转化率。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种用于处理含有含硫化合物的气体、含有用于 Claus 反应和/或硫的有机化合物水解反应的具有催化活性的元素作为重要组份的催化剂, 其特征在于, 它具有凹的多叶形状。

2. 根据权利要求 1 中所述的催化剂, 其特征在于, 上述催化剂的横断面限定直径为 1. 2 mm 至 9 mm 的圆。

3. 根据权利要求 1 或 2 中所述的催化剂, 其特征在于, 上述催化剂的横断面限于长轴为 2 mm 至 9 mm、短轴为 1. 2 mm 至 7 mm 的椭圆。

4. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂, 其特征在于, 多叶形的叶在大小和/或形状上都是相同的。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 多叶形的叶至少一片叶与其他叶在形状和/或大小上是不同的。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 多叶形的至少两个相邻的叶是相交的。

7. 根据上述权利要求中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 多叶形包括三叶。

8. 根据权利要求 1 至 6 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 多叶形包括四叶。

9. 根据权利要求 8 中所述的催化剂, 其特征在于, 上述四叶形相对的叶在形状与大小上都是相同的。

10. 根据上述权利要求中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 它至少包含一个纵向沟槽。

11. 根据权利要求 10 中所述的催化剂, 其特征在于, 它包含

一个中心沟槽和每个叶中心的一个沟槽。

1 2. 根据上述权利要求中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 具有催化活性的元素是选自一组包含钛、铈、锆、铝中的元素氧化物。

1 3. 根据权利要求 1 至 1 1 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 它含有 0. 5 至 1 0 0 % (按重量计) 具有催化活性的元素(用氧化物表示), 最好是 6 0 至 9 9 %。

1 4. 根据权利要求 1 至 1 3 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 它包含碱土金属硫酸盐或硫酸铵。

1 5. 根据权利要求 1 至 1 4 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 它包含至少一种选自下组中的化合物: 氧化铝、二氧化硅、粘土、石棉、陶瓷纤维。

1 6. 根据权利要求 1 至 1 5 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 它包含至少一种选自下组中的金属氧化物: 铈、锆、钼、钴、硅、三价稀土、镍、铁、锡、铝和钛。

1 7. 根据权利要求 1 至 1 6 中任何一个权利要求的催化剂, 其特征在于, 具有催化活性的元素被浸渍在载体上, 其选自包含氧化铝、二氧化硅、氧化铈、氧化锆、氧化钛的组中。

1 8. 使用根据上述权利要求中任何一个权利要求的催化剂, 通过 Claus 反应处理生产元素硫的含有含硫化合物的气体。

1 9. 使用根据权利要求 1 至 1 7 中任何一个权利要求的催化剂, 通过有机化合物的水解处理含有硫的有机化合物的气体。

2 0. 根据权利要求 1 8 中所述的使气体通过由催化剂微粒组成的催化床处理含有含硫化合物的气体的方法, 其特征在于, 至少一部

分催化剂微粒由权利要求 1 至 17 中任何一个权利要求中所述的催化剂组成。

21. 根据权利要求 19 中所述的让气体通过由催化剂微粒组成的催化剂床处理含有硫的有机化合物的气体的方法，其特征在于，至少一部分催化剂微粒由权利要求 1 至 17 中任何一个权利要求的催化剂组成。

### 用于处理废气的催化剂与处理废气的方法

本发明涉及处理气体，尤其是涉及处理为生产元素硫而排出的含有含硫的化合物的工业废气用的催化剂。

本发明特别涉及 Claus 反应和/或硫的有机化合物水解反应应用的催化剂。

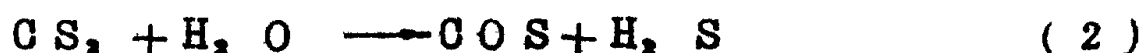
在传统的 Claus 方法中，该方法不受本发明限制，从含有硫化氢，以及可能含有硫的有机衍生物的气体回收硫包括两个阶段。

在第一阶段，为了将一部分硫化氢转化成二氧化硫，在控制空气量的情况下燃烧硫化氢；在第二阶段，把获得的气体混合物送到有催化剂床的一组转化器中进行 Claus 反应：



另外，除硫化氢外，气体含有如  $\text{CS}_2$  和  $\text{COS}$  的硫的有机化合物，这些有机化合物在催化转化器中一般都是稳定的，并且它们使得在烟道气焚烧后大气中的  $\text{SO}_2$  和含硫化合物排放量增加 20% 至 50%。这些令人不舒服的化合物，或者在处理的气体中已经含有，或者在高温下进行的第一阶段氧化作用过程中生成。

这些化合物可以通过多种反应，尤其通过反应 (2) 的水解作用除去：



这些反应也在催化床上进行，最好采用钛基、氧化铈基、氧化锆基或氧化铝基催化剂。

它们一般都同时参与转化器中的 Claus 反应。

迄今为止，催化剂床都是采用研磨或挤压的方法形成圆柱形或球形颗粒状的催化剂微粒组成。但是，转化器中可能装入催化剂的量要受到装料量损失大小的限制，装料量的损失导致元素硫的产率和硫的有机化合物的转化率低于由热力学定律计算出来的理论值。

本发明的目的尤其是为了弥补这一缺陷，而它提出把催化剂加工成多叶形，这样，对于相同的转化器装填系数来说，它就能获得较低的装料量损耗。

此外，本发明加工的催化剂，不论 Claus 反应，还是硫的有机化合物的水解反应，其性能都有明显改善。

这种改善可用 Claus 反应 ( 1 ) 和水解反应 ( 2 ) 受催化剂微粒内物质扩散现象限制进行解释。

因此，催化剂微粒中具有催化活性的所有反应点不是都与处理的气体相接触的。尤其在颗粒中心的那些点更是如此。这样，就不能达到催化剂的理论活性。

为此，本发明提出一种用于处理含有为生产元素硫的含硫化合物气体而制备的催化剂，包含 Claus 反应和/或硫的有机化合物的水解反应的固体催化剂束作重要组分，其特征在于，所述的制备的催化剂具有呈凹状的多叶形横断面。

根据本发明的第一实施例，所述催化剂的横断面限于直径为约 1.2 mm 与 9 mm 之间的圆，其横断面的叶最好大小和/或形状都相同。

根据本发明的第二个实施例，所述催化剂的横断面限于长轴在约 2 mm 至 9 mm 之间、短轴在约 1.2 mm 至 7 mm 之间的椭圆。多叶形的叶中至少一片叶在形状和/或大小上与其他叶不同。最好其叶俩俩相同，更好的是相同的叶不是相邻的。

根据本发明的其他特征，上述两个实施例的共同点是，多叶形的叶都是相交的，而在本发明的另一个实施例中，多叶形的叶中至少两片相邻的叶不是相交的。

根据本发明最佳实施例，多叶形或者是三叶形，或者是四叶形。

根据本发明的一个新的特征，所述催化剂的横断面上至少有一开口或通向该催化剂两端的纵向沟槽，所述的开口最好呈圆柱形。

在最佳实施例中，所述催化剂包含一个中心开口和在每个叶的中心的开口。

本发明催化剂包含一种具有催化活性的元素作为重要的组份，它选自一组合有铝的氧化物、钛的氧化物、铈的氧化物、锆的氧化物或它们的混合物中。具有催化活性元素的重量与最后制得的催化剂总重量之比的变化大约为 0.5% 到 100%，最好大约为 60% 到 99%。

作为实施例，钛氧化物能够单独使用，或者与下列许多氧化物混合使用：氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈、氧化锡、三价稀土氧化物、钼的氧化物、氧化钴、氧化镍、氧化铁或类似物。在这里对于氧化铈、氧化锆和氧化铝来说都是同样的。

上面描述的适合本发明的具有催化活性的元素氧化物，是那些不管它们的制备方式或来源如何都具有催化活性的元素氧化物。

此外，本发明的催化剂可以包含下述的一种或多种组份：粘土、硅酸盐、碱土金属硫酸盐或硫酸铵、陶瓷纤维、石棉、二氧化硅。

它们同样可以包含便于成型的添加剂和改善它们的最后机械性能的添加剂。

作为添加剂的实施例，特别可以列举：纤维素、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、妥尔油、咕吨胶、表面活性剂、聚丙烯酰胺絮凝剂、碳黑色色料、淀粉、硬脂酸、聚丙烯醇、聚乙烯醇、生物聚合物、葡萄糖、聚乙二醇等。

还可列举如下述专利中描述的催化剂。下述专利有：欧州专利 6 0 7 4 1、1 7 2 9 7 2，法国专利 ER2224203、ER2190517，法国专利申请号 8 6 0 6 2 6 1 和 8 6 1 4 8 8 8。

根据本发明的另一个实施例，把具有催化活性的元素浸渍在一般耐高温的载体上。

作为适用的载体，可以列举如下：氧化铝、二氧化硅、氧化铈、氧化锆、氧化钛。

本发明的催化剂可按照已知的生产催化剂的不同技术进行制备，然后按本发明的形状成型。

因此，作为实施例，这种催化剂可用催化剂的各种组份经拌和并将所得到的无机糊剂挤压制得。可以制得或者称之“块状的”催化剂，它含有具有催化活性的元素氧化物，该元素氧化物与下列至少一种氧化物结合或不结合：氧化铝、氧化锆、二氧化硅、氧化铈、氧化锡、氧化钛，或三价稀土氧化物，或者称之“浸渍的”催化剂，用铝、锆、铈、锡、钛、稀土的化合物或其他化合物的溶液浸渍得到，由如钛氧化物元素具有催化活性的元素氧化物组成，并按本发明的形状成型。

这些制备的实施例只作为说明，并可以（不超出本发明）采用使粉末或糊剂按特定的形状成型的任何方法，如模压和挤压。



本发明的其他特征、优点和目的由下面给出的实例比较清楚地显示出来，所述的下面给出的实例只是说明性的。

实例 1：（催化剂 A）

用钛铁矿的硫酸化学作用的传统方法，在水解和过滤后得到的钛氧化物悬浮液中，添加石灰悬浮液以中和全部的硫酸盐。其悬浮液在 150 °C 干燥 1 小时。所得到的粉末在水和硝酸的存在下按下述比例拌和：

—— TiO <sub>2</sub> :	54 %
—— HNO <sub>3</sub> :	6 %
—— H <sub>2</sub> O :	40 %

这样，得到的糊剂通过挤压模挤压以得到挤压物，它是三叶形的，其限定圆的直径是 4 mm，相交并相同的叶的直径是 1.8 mm。

在 120 °C 干燥，450 °C 煅烧之后，该挤压物具有如下特征：

——限定圆的直径:	4 mm
——比表面积:	118 m <sup>2</sup> / g
——总孔容:	0.34 cm <sup>3</sup> / g

实例 2：（催化剂 B）

用实例 1 的糊剂，制得的挤压物具有三叶形状，其限定圆的直径是 1.5 mm，相交并相同的叶的直径是 0.8 mm。

在 120 °C 干燥，450 °C 煅烧后，其挤压物具有如下特征：

——限定圆的直径:	1.5 mm
——比表面积 (BET):	124 m <sup>2</sup> / g
——总孔容:	0.32 cm <sup>3</sup> / g

实例 3：（催化剂 C）

制备例如上述两个实例中的三叶形的挤压物。限定圆的直径是 7 m m，相交叶的直径是 3 m m。

在 1 2 0 °C 干燥、4 5 0 °C 煅烧后，其挤压物具有如下特征：

——限定圆的直径：7 m m

——比表面积 ( B E T )：1 2 0 m<sup>2</sup> / g

——总孔容：0. 3 3 c m<sup>3</sup> / g

实例 4：( 催化剂 D )

实例 1 的糊剂通过挤压模挤压以得到四叶形，其相对的叶是相同的，其横断面限于一种椭圆，它的长轴是 4 m m，短轴是 2 m m。大叶的直径是 1. 8 m m，小叶的直径是 1 m m。

在 1 2 0 °C 干燥、4 5 0 °C 煅烧后，其挤压物具有如下特征：

——椭圆的长轴：4 m m

——椭圆的短轴：2 m m

——比表面积：1 1 6 m<sup>2</sup> / g

——孔容：0. 3 5 c m<sup>3</sup> / g

比较实例：( 催化剂 E )

制备如实例 1 的糊剂。让这种糊剂通过挤压模挤压，该挤压模呈圆柱形，其直径为 4 m m。

所得的挤压物在 1 2 0 °C 干燥，然后于 4 5 0 °C 煅烧。

催化剂 E 具有如下特征：

——直径：4 m m

——比表面积：1 2 0 m<sup>2</sup> / g

——总孔容：0. 3 5 c m<sup>3</sup> / g

催化实验 I

这种催化试验的目的在于在硫的有机化合物水解，更确切地说，在  $\text{COS}$  和  $\text{CS}_2$  的水解时，对催化剂活性进行比较。

反应器中通入具有下列组份的气体（按体积计）：

$\text{H}_2 \text{ S}$ :	6 %
$\text{SO}_2$ :	4 %
$\text{CS}_2$ :	1 %
$\text{H}_2 \text{ O}$ :	30 %
$\text{N}_2$ :	59 %

在等温作用下，当温度  $330^\circ\text{C}$ 、装入催化剂的反应器体积相同时，气体的体速率按温度和压力的标准条件计算等于  $2400$  / 小时。气体的接触时间是  $1.5$  秒。

用气相色谱法分析反应器流出的气体，测定硫的有机化合物转化百分率，测试水解活度，以对比催化剂。

所得的结果汇于下面表 I 中。

催化剂	% $\text{CS}_2$ , $\text{COS}$
A	94 %
B	99 %
C	86 %
D	92 %
E	84 %

这些结果很清楚表明本发明的催化剂是比较好的。

催化试验 II：

这种催化试验目的在于对 Claus 反应 (1) 中的催化活性进行

比较。

将具有下列组份（按体积计）的气体通入反应器或转化器：

H<sub>2</sub> S: 6%

S O<sub>2</sub> : 3%

H<sub>2</sub> O: 30%

N<sub>2</sub> : 61%

在等温作用下，当温度 330 °C、装入催化剂的反应器体积相同时，气体的体速率按温度和压力的标准条件计算等于 1.2000 / 小时。气体的接触时间是 0.3 秒。

用气相色谱法分析进入和流出反应器的气体，确定硫化氢的转化百分率，以测试催化剂的活度。

所得的结果汇于下面表 II：

催化剂	% H <sub>2</sub> S 转化
A	65
B	68
C	62
D	64
E	60

如催化试验 I，这些结果表明本发明的催化剂是比较好的。Claus 反应中转化率的差别不大，这是因为对于实例中气体浓度、速率和接触时间的条件，所得到的相同的转化率与用热力学定律确定的最大转化率是很接近的。