



С.В. Островский, М.В. Черепанова,  
А.Г. Старостин

НОВЫЕ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ  
В ТЕХНОЛОГИИ СЕРЫ  
И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

<http://chemistry-chemists.com>

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»

**С.В. Островский, М.В. Черепанова, А.Г. Старостин**

## **НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Утверждено*

*Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета  
2020

УДК 661.25(075.8)

078

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор *В.З. Пойлов*  
(Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет);

д-р техн. наук, профессор *Б.Е. Шенфельд*  
(Уральский государственный научно-исследовательский  
институт региональных экологических проблем)

**Островский, С.В.**

078 Новые технологические решения в технологии серы и серной кислоты : учеб. пособие / С.В. Островский, М.В. Черепанова, А.Г. Старостин. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2020. – 93 с.

ISBN 978-5-398-02365-7

Рассмотрены наиболее перспективные для производства серы и серной кислоты технологические решения, связанные с разработкой усовершенствованных и новых катализаторов, с применением технологических приемов, позволяющих интенсифицировать процессы и решить экологические проблемы.

Представлены разработки и предложения как отечественных фирм, так и крупнейших зарубежных фирм (BASF, MECOS, Haldor Topsoe), которые специализируются на исследованиях, проектировании и строительстве сернокислотных производств.

Предназначено для магистрантов, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология» (профиль магистратуры «Химическая технология неорганических веществ и материалов»).

УДК 661.25(075.8)

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
1. Изучение технологических схем предлагаемых технологий серы .....	5
1.1. Состояние и перспективы совершенствования производства серы, основанного на классическом процессе Клауса .....	6
1.2. Процессы доочистки отходящих газов производства серы.....	11
2. Обзор исследований по разработке катализаторов процесса Клауса .....	34
2.1. Анализ исследований по разработкам новых катализаторов процесса Клауса.....	34
2.2. Разработки усовершенствованных катализаторов процесса Клауса.....	45
3. Обзор исследований по применению давления, кислорода и нестационарного катализа в технологии серной кислоты.....	52
3.1. Технологии серной кислоты с применением давления и кислорода .....	52
3.2. Теоретические основы нестационарного катализа.....	66
4. Разработка и использование новых катализаторов производства серной кислоты.....	73
4.1. Платиновые катализаторы .....	73
4.2. Углеродные катализаторы .....	77
4.3. Ванадиевые катализаторы .....	78
4.4. Катализаторы фирмы Haldor Topsoe (Дания) .....	81
4.5. Опыт разработки новых катализаторов окисления SO <sub>2</sub> в SO <sub>3</sub> фирмы MECS.....	83
4.6. Катализаторы компании ЗАО «Техметалл-2002» [16].....	87
Список литературы .....	91

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебном пособии представлены материалы, необходимые для изучения магистрантами раздела «Новые технологические решения в технологии серы и серной кислоты» дисциплины «Технология неорганических веществ». Основой этих материалов послужили научные сообщения сотрудников отечественных и зарубежных фирм, публикующиеся по результатам ежегодных международных научно-практических конференций «Сера и серная кислота», проводимых ФГУП «ГИНЦВЕТМЕТ» (г. Москва), а также обзоры, опубликованные фирмой MECS в сборнике SulfuricAcidToday и фирмой HaldorTopse.

Главы пособия посвящены наиболее значимым для совершенствования технологии серы и серной кислоты проблемам, связанным со снижением выбросов соединений серы, разработками новых катализаторов и технологических приемов.

В работе рассмотрены новые перспективные разработки крупнейших зарубежных фирм, таких как BASF, MECS, HaldorTopse, которые специализируются на исследованиях, проектировании и строительстве сернокислотных производств.

Особенностью учебного пособия является то, что при его составлении использованы материалы творческих докладов, подготовленных магистрантами в процессе изучения дисциплины в 2017 и 2018 гг.

Учебное пособие призвано помочь студентам в изучении основных перспективных направлений совершенствования технологии серы и серной кислоты, формировании умения осваивать приемы и методы анализа технологических процессов, формировании навыков обоснования и реализации оптимальных технологических режимов в этих производствах.

Учебное пособие предназначено для магистрантов, обучающихся по направлению 18.04.01 «Химическая технология», магистерская программа «Химическая технология неорганических веществ и материалов».

## 1. ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРЕДЛАГАЕМЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СЕРЫ

Ключевыми производствами технологии основного неорганического синтеза являются производства серы, серной кислоты и аммиака. Большие объемы производства этих химических продуктов связаны с их широким спросом во многих отраслях народного хозяйства.

В настоящее время объемы производства этих ценных веществ во всем мире исчисляются миллионами тонн в год. В частности, объем производства серы составляет 69 млн т/год (2011 г.), серной кислоты – 200 млн т/год, аммиака – 150 млн т/год.

В нашей стране основным источником серы являются кислые газы газо- и нефтепереработки. В СНГ Россия и Казахстан являются крупнейшими производителями серы. Кроме того, серу выпускают в Узбекистане, на Украине, в Белоруссии и Туркмении. В 2013 г. предприятия СНГ выработали порядка 9 млн т серы. При этом доля России составила 68 % суммарного объема. Свыше 27 % серы выпустил Казахстан, доля остальных стран не превышала 5 %.

Основной объем (порядка 63 %) выработки серы в СНГ приходится на долю газовой серы, полученной в процессе переработки природного газа. Такую серу выпускают предприятия России и в меньшей степени Узбекистана. При переработке попутного нефтяного газа серу получают предприятия Казахстана, и в небольших объемах – России. На долю такой серы приходится около 27 % суммарного производства. Оставшиеся 10 % распределяются между нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ) СНГ, получающими серу в процессе очистки нефти, а также российским «Норильским никелем», выпускающим серу из отходящих газов металлургических процессов [1].

Основным методом производства газовой серы из сероводородсодержащих газов является метод Клауса. Процесс получения серы из сероводородсодержащих (кислых) газов был разработан лондонским химиком Карлом Фридрихом Клаусом в 1883 г. До современного аппаратурного оформления процесс был доведен в концерне

«И.Г. Фарбен-индустри», Германия. Процесс включает несколько стадий: термическую и две-три каталитические.

В 1970–80-е гг. были разработаны процессы переработки низкоконцентрированных сероводородсодержащих газов и обессеривания «хвостовых» газов установок по переработке нефти. В последующие годы наряду с разработками новых эффективных катализаторов были созданы новые каталитические процессы проведения реакции Клауса, в частности, низкотемпературный каталитический процесс, а также процессы селективного окисления сероводорода и восстановления соединений серы.

Важнейшая задача совершенствования процесса Клауса заключается в увеличении степени использования серы с целью выполнения экологических требований по снижению выбросов вредных веществ в атмосферу. Эта задача решается двумя путями: разработкой и использованием более эффективных катализаторов процесса Клауса и применением технологий доочистки выбрасываемых в основном процессе технологических газов.

Установки производства газовой серы являются одними из основных технологических блоков газо- и нефтеперерабатывающих заводов. Сырьем для них служат кислые газы, выделенные из сероводородсодержащих газов. Содержание сероводорода в кислых газах, получаемых при очистке природного газа, определяется соотношением сероводорода и диоксида углерода и колеблется в широких пределах – от 5 до 90 %. Кислые газы НПЗ характеризуются высоким содержанием сероводорода – 70–95 %.

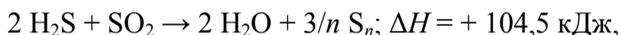
Работа этих установок основана на реакции Клауса, а сами установки называются установками Клауса. Процесс Клауса базируется на окислении сероводорода в серу [2, 3].

### **1.1. Состояние и перспективы совершенствования производства серы, основанного на классическом процессе Клауса**

До настоящего времени механизм превращения  $H_2S$  в элементную серу полностью не определен. Наиболее общепринятым считается двухстадийное окисление сероводорода в серу. В первой стадии кислый газ смешивается с воздухом, при этом часть сероводорода окисляется в  $SO_2$  по реакции:

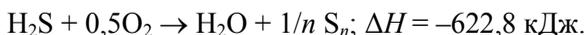


Во второй стадии диоксид серы окисляется до элементарной серы:



где  $n$  – число атомов серы в молекуле,  $n = 2-8$ ;  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции.

Одновременно в процессе протекает также реакция прямого окисления сероводорода в серу:



Подача воздуха в камеру сгорания ведется с таким расчетом, чтобы соотношение  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  составляло на выходе из печи 2/1, что соответствует стехиометрии последующей реакции каталитического окисления сероводорода диоксидом серы. Содержание кислорода в отходящих газах должно быть сведено к минимуму, так как его наличие способствует сульфатации катализатора на основе оксида алюминия.

В процессе Клауса реакции протекают в трех зонах:

1) высокотемпературная (выше  $800^\circ\text{C}$ ), где превращение  $\text{H}_2\text{S}$  в серу достигает 70–80 % и возрастает с повышением температуры, так как сероводород начинает разлагаться на элементы;

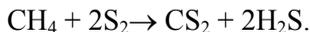
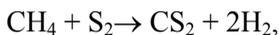
2) переходная зона, в которой снижение выхода серы при температуре 530–730  $^\circ\text{C}$  обусловливается ассоциацией серы вида  $\text{S}_2$  в более высокомолекулярные виды  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_8$ ;

3) низкотемпературная каталитическая зона, в которой снижение температуры повышает степень конверсии.

Реакции в пламени ведут к превращению сероводорода в элементарную серу, образованию диоксида серы и разрушению примесей, которые могли бы дезактивировать катализатор. В высокотемпературной зоне пламени образуется сера в виде  $\text{S}_2$ , в низкотемпературной –  $\text{S}_8$ .

Основная часть тепла, получаемого по реакции Клауса на промышленных установках, рекупируется, за счет чего производится водяной пар.

При высоких температурах в пламени в результате взаимодействия углеводородов с парами серы образуется сероуглерод:



Свободный водород, образовавшийся при термической диссоциации сероводорода, восстанавливает диоксид углерода до оксида, который, взаимодействуя с серой, образует серооксид углерода:



Изучение механизма образования сероуглерода и серооксида углерода показало, что они образуются автономно. Образованию сероуглерода способствуют, в основном, ароматические углеводороды.

Вследствие высокого содержания водяных паров в газе, полученном на термической стадии и поступающем в каталитический конвертер,  $\text{CS}_2$  и  $\text{COS}$  в присутствии катализаторов процесса частично гидролизуются. Скорость гидролиза возрастает с повышением температуры в конвертере.

Присутствие аммиака в поступающем на установку кислом газе, в случае если он целиком или частично проходит через печь, не сгорая, также приводит к протеканию вторичных реакций. При этом за счет реакции с серой образуются отложения твердых аммонийных комплексов на самых холодных участках установки, возможно также образование оксида азота в присутствии кислорода, способствующего окислению диоксида серы в триоксид. Последний при взаимодействии с водой образует серную кислоту, которая наряду с коррозионными проблемами усиливает сульфатирование катализатора – оксида алюминия. В целях предотвращения этих реакций, необходимо удалять аммиак из сырьевого потока на стадии термического сжигания.

В качестве катализаторов процесса Клауса используют гранулированные бокситы, оксид алюминия, диоксид титана. Первые установки Клауса основывались на сжигании серы в слое катализатора – природного боксита. Степень извлечения серы не превышала 90 %, а оставшая сера в виде диоксида серы выбрасывалась в атмосферу.

В современных процессах катализатор, кроме основных реакций Клауса, должен одновременно инициировать и реакцию гидролиза побочных продуктов термического сжигания – серооксида углерода и сероуглерода.

В реакциях окисления сероводорода оксидом серы и гидролиза COS и CS<sub>2</sub> участвуют одни и те же активные центры катализатора. Наиболее эффективны макропористые катализаторы с частицами малых размеров. В отличие от реакций окисления реакции гидролиза стимулируются повышением температуры в каталитическом реакторе.

Наибольшее распространение в настоящее время получили катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продолжительность эксплуатации этих катализаторов составляет от 3 до 5 лет [2].

Технологическая схема процесса Клауса оформляется таким образом, чтобы она включала термическую ступень и несколько последовательно включенных каталитических конвертеров. После каждой ступени реакционные газы охлаждают до температуры конденсации серы, отделяют серу, а газы после необходимого подогрева направляют на следующую ступень.

В зависимости от содержания сероводорода в исходном кислом газе технологические схемы процесса Клауса могут быть прямоточными и разветвленными (рис. 1) [3].

Типичная схема получения серы из нефтезаводских кислых газов на НПЗ показана на рис. 2 [2, 4].

Производство включает в себя следующие стадии: термическое превращение в реакторной печи, охлаждение реакционного (технологического) газа и две (иногда три) стадии каталитического превращения в конверторах с промежуточным выводом серы из конденсаторов и подогревом технологического газа. «Хвостовой» газ направляют на сжигание или доочистку.

Таким образом, основные проблемы технологии серы методом Клауса, связаны с обратимостью основных реакций и присутствием в исходном кислом газе примесей (углеводородов и аммиака). Эти проблемы приводят к сравнительно низкой (96–97 %) степени использования серы.

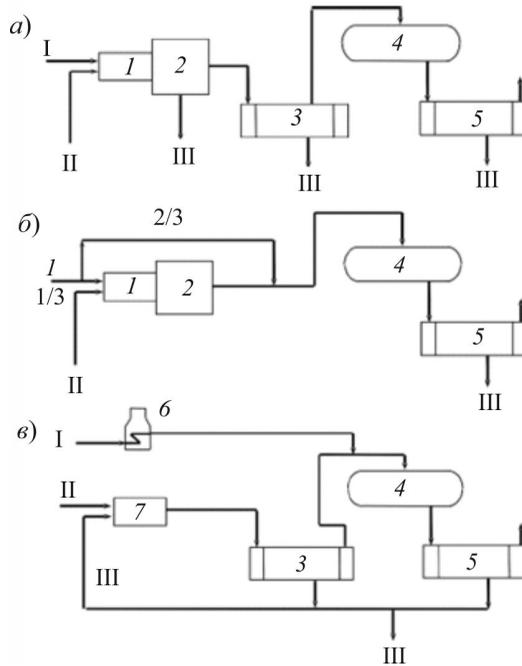


Рис. 1. Технологические схемы процесса Клауса в зависимости от содержания сероводорода в кислом газе: *а* – прямоточная схема; *б* – схема с разветвленным потоком; *в* – схема с рециркуляцией серы; I – кислый газ; II – воздух; III – сера. 1 – печь-реактор; 2 – теплообменник; 3, 5 – конденсатор серы; 4 – конвертер; 6 – подогреватель; 7 – печь для сжигания серы

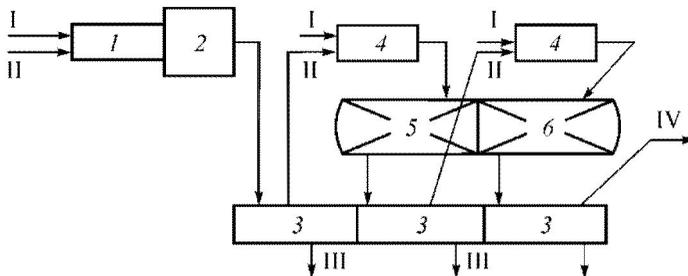


Рис. 2. Принципиальная схема процесса Клауса: 1 – реакционная печь; 2 – котел-утилизатор; 3 – конденсаторы; 4 – подогреватели; 5 – каталитические реакторы. Потоки: I – воздух; II – кислый газ; III – сера; IV – хвостовой газ

Важнейшими путями решения этих проблем являются: строгое соблюдение соотношения  $O_2/H_2S$  в газе на входе в термическую ступень; разработка и использование на каталитических ступенях катализатора, активного как в основной реакции Клауса, так и в реакциях гидролиза серосодержащих соединений углерода; применение эффективных и экономичных методов доочистки газов после основного процесса Клауса.

## 1.2. Процессы доочистки отходящих газов производства серы

Экологические и экономические требования диктуют необходимость доочистки отходящих газов процесса Клауса. Остаточные газы процесса Клауса в зависимости от эффективности работы и качества исходного газа обычно содержат 1–2 % сероводорода, до 1 % диоксида серы, до 0,4 % сероокиси углерода, до 0,3 % сероуглерода, 1–8 г/м<sup>3</sup> капельной и паровой серы, по 1,0–1,5 % водорода и оксида углерода, до 15 % уголекислоты, около 30 % водяных паров и азот. Температура газов около 150 °С, давление не более 0,12–0,13 МПа.

Состав и параметры отходящих газов во многом определяют технологию их доочистки.

На сегодняшний день разработано более двадцати различных технологий доочистки. По основным принципам действия все способы можно сгруппировать таким образом:

1. Способы, в основе которых лежит реакция Клауса, проводимая при температуре ниже точки росы серы, что теоретически позволяет достигать общей степени извлечения серы до 99,9 %. В промышленности наиболее широко применяется процесс Sulfreen. Основное преимущество – низкая капитальная стоимость (по оценкам поставщиков 30–40 % от стоимости установки Клауса, по оценкам потребителей 60–80 %). Основным недостатком является проблема поддержания точного соотношения  $H_2S/SO_2$  от оптимального, в случае отклонения это может привести к снижению эффективности извлечения серы.

2. Окислительные способы, в которых происходит каталитическое окисление до  $SO_3$  всех сернистых компонентов отходящих газов, с последующим получением товарной  $H_2SO_4$ . Наиболее из-

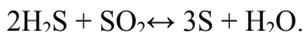
вестна технология фирмы Haldor Topsoe, достоинством является низкая чувствительность эффективности процесса к составу отходящих газов. Благодаря этому даже при существенных отклонениях соотношения  $H_2S/SO_2$  от оптимального в установке Клауса достигается высокая суммарная степень извлечения серы 99,9 % и выше. Однако высокая капитальная стоимость процесса, необходимость применения дорогостоящего абсорбера WSA, позволяющего извлекать кондигционную кислоту из потока влажных газов, препятствует широкому распространению этой технологии.

3. Восстановительно-абсорбционные способы доочистки, основанные на каталитическом восстановлении всех сернистых соединений до  $H_2S$ , который затем извлекают с помощью абсорбционно-десорбционных процессов и направляют на вход установки Клауса. В промышленности наиболее распространен процесс SCOT, разработанный фирмой Shell Global Solutions, отличающийся высокой эффективностью очистки и общей степенью извлечения серы не ниже 99,9 % даже при условии значительных отклонений от оптимального состава реакционной смеси на установке Клауса. Главный недостаток – высокая капитальная стоимость, доходящая по оценкам поставщиков технологии до 100–150 % от стоимости установки Клауса, по оценкам потребителей до 300 %.

4. Селективное окисление  $H_2S \rightarrow S$ , основанное на каталитической реакции окисления сероводорода в серу кислородом. Наиболее известным и распространенным является процесс Super Claus фирмы Comprimio. В Институте катализа СО РАН (Россия) разработана и реализована в промышленном масштабе на ОАО «Омский НПЗ» с реальной степенью извлечения серы 98,5–99,0 %. Данная технология является очень экономичной: стоимость установки доочистки не превышает 20–30 % от стоимости установок Клауса.

***Процессы Sulfreen доочистки отходящих газов, в основе которого лежит реакция Клауса.*** Этот способ наиболее эффективный и широко применяется в промышленности, так как на сегодняшний день по всему миру в составе линий Клауса производительностью 5–2000 т/сут работает более 50 установок Sulfreen (сульфрин). Сущность процесса Sulfreen состоит в проведении реакции Клауса

при благоприятном условии для смещения равновесия реакции вправо, т.е. при температуре ниже температуры конденсации серы 140 °С на мелкопористом катализаторе:



Процесс Sulfreen, в котором впервые применена температура ниже точки росы серы, разработан фирмами SNPA и Lurgi. В 1970 г. в г. Лак (Франция) была запущена первая установка, в которой в качестве катализатора использовался активированный уголь с высокой адсорбционной активностью по отношению к сернистым соединениям. Регенерация катализатора осуществлялась инертным газом при 500 °С, что требовало применения легированных сталей. Изначально эффективность процесса Sulfreen быстро снижалась до 50–60 %. При этом общая степень извлечения серы из  $\text{H}_2\text{S}$  с установкой Клауса (96 %) едва достигала 98,0 %. После ряда усовершенствований на промышленных установках, совместная степень конверсии процесса Sulfreen с процессом Клауса, включающим две каталитические ступени, была доведена до 99 %. Теоретически возможна степень рекуперации серы в среднем до 99,6 %. Основное преимущество процесса – отсутствие коррозии при условии надежной изоляции оборудования и трубопроводов технологического газа. Принципиальная технологическая схема процесса Sulfreen приведена на рис. 3 [5]. Из конденсатора после установки Клауса отходящий газ с температурой 127–137 °С входит снизу вверх в два реактора (1, 2), работающих параллельно, в которых размещено два слоя алюмооксидного катализатора. По ходу движения газа первый слой – защитный,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который пропитан сульфатом железа для связывания содержащегося в технологическом газе  $\text{O}_2$ . Например, катализатор марки АМ фирмы Rhone-Poulenc (Рон-Пуленк), который рекомендуется использовать в количестве 30 % от общего объема катализатора во всем реакторе. По ходу движения газа второй слой – катализатор из активированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (например, марка А2-5). Пары серы, поступающие с отходящим газом и образующиеся за счет реакции Клауса, адсорбируются в порах и дезактивируют катализатор, что объясняется температурой проведения процесса в реакторах, которая ниже

температуры точки росы серы. Поскольку из отходящего газа на катализаторе удаляется практически вся сера, равновесие реакции Клауса сдвигается в сторону продуктов реакции.

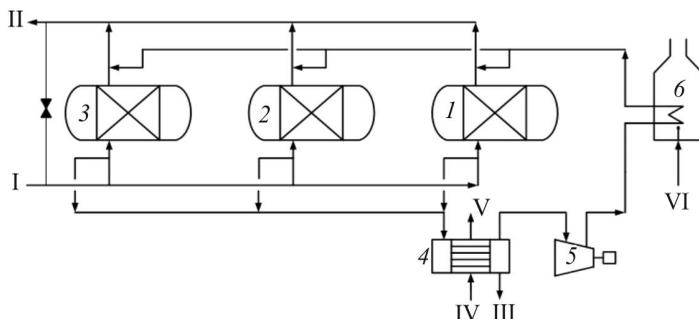


Рис. 3. Технологическая схема процесса Сульфрин: 1, 2, 3 – реакторы, 4 – конденсатор-коагулятор, 5 – газодувка, 6 – печь подогрева. Поток: I – отходящий газ с установки Клауса; II – очищенный газ; III – сера в жидком виде; IV – вода; V – водяной пар; VI – дымовые газы

Отходящий газ после очистки поступает в печь дожигания, где туман серы,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  сгорают, образуя  $\text{SO}_2$ . Концентрация этих соединений в пересчете на серу составляет 0,1–0,2 % об. (1000–2000 ppm). С помощью газодувки (5) часть очищенного отходящего газа направляется в печь подогрева (6), подогревается до 330–350 °С за счет непрямого контакта с дымовыми газами сгорания топлива и поступает сверху вниз в третий реактор (3), который находится в стадии регенерации (десорбции серы) и охлаждения. Далее газы регенерации удаляются в парообразном виде и направляются в конденсатор-коагулятор (4), где происходит конденсация паров серы. Образовавшаяся сера в жидком виде через гидрозатвор поступает в емкость хранения, а газы поступают на всас газодувки (5) с температурой 127 °С. В межтрубном пространстве конденсатора-коагулятора (4) получают водяной пар (давление до 0,4 МПа). Если реактор достаточно большого объема, то процесс можно считать непрерывным, так как переключение адсорберов со стадии катализа и адсорбции на стадию регенерации производится 1 раз в сутки. Для этого используют специальную пневматическую арматуру с программным уст-

ройством. На завершающей стадии регенерации-десорбции для восстановления сульфата алюминия в очищающий газ подмешивают исходный кислый газ (содержание  $\text{H}_2\text{S}$  ~5 %). И для предотвращения потерь серы данный газ поступает на стадию адсорбции в работающем реакторе. После десорбции реактор необходимо охладить путем циркуляции через адсорбер газа регенерации, минуя печь подогрева (6). В современных установках для более глубокого охлаждения в реакторе катализатора и снижения потерь серы получают в конденсаторах-коагуляторах (4) пар давлением до 0,2 МПа. Однако такой пар зачастую не находит технологического применения, его после конденсации вновь возвращают в барабан конденсатора-коагулятора (4).

Недостаток данного решения – потеря части генерируемого в процессе пара. Преимущество – снижение выбросов  $\text{SO}_2$  в атмосферу.

По сути способ Sulfreen представляет собой последнюю (холодную) ступень каталитического процесса Клауса, следовательно, катализатор будет чувствителен к тем же самым ядам, что и катализатор реакторов установки производства серы. К наличию  $\text{O}_2$  катализатор более чувствителен, так как при низкой температуре благоприятны условия старения катализатора, чему также способствует очень малое количество  $\text{H}_2\text{S}$ . Содержание сульфата во время циклов адсорбция-десорбция увеличивается, если не использовать специальных мер предосторожности, а выход серы снижается. Дополнительно подаваемая на регенерацию  $\text{H}_2\text{S}$  при температуре 300 °С восстанавливает большую часть сульфатов, которые образовались в процессе адсорбции, и возвращает катализатору исходную активность.

Исследования влияния содержания  $\text{O}_2$  на активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемого в реакторах Sulfreen, позволили заключить:

1. При отсутствии  $\text{O}_2$  степень конверсии снижается очень медленно и зависит от содержания серы на катализаторе. При этом наилучшую степень конверсии получили при наиболее низкой температуре.

2. В любом случае в присутствии кислорода степень конверсии становится меньше и данный ингибирующий эффект прослеживается, начиная уже с очень малого содержания  $\text{O}_2$ . Также от содержания кислорода зависит уровень выбросов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Преобладанием кинетики

сульфатации над кинетикой восстановления с помощью  $H_2S$ , присутствующего в газах, подлежащих очистке, можно объяснить понижение активности. Следовательно, цикл инъекции исходного кислого газа в газ регенерации с рециркуляцией этой обогащенной  $H_2S$  смеси очень важен для более полного десульфатирования катализатора.

3. Катализатор, который уже был в работе, более чувствителен к присутствию следов кислорода, чем новый (свежий).

Присутствие кислорода в технологических газах исключить практически невозможно, и для защиты оксида алюминия в процессе Sulfreen используют специальный катализатор АМ. Данный катализатор – это оксид алюминия с нанесенным на него сульфатом железа, который при контакте с  $H_2S$  газа регенерации переходит в сульфид железа. Далее в процессе адсорбции при взаимодействии с  $O_2$ , содержащимся в технологических газах, сульфид окисляется в сульфат, который регенерационным газом восстанавливается и вновь переходит в сульфид. Одним из положительных моментов является то, что кроме электроэнергии для газодувки и топлива для печи подогрева газа регенерации процесс Sulfreen не требует крупных эксплуатационных затрат, а капиталовложения составляют  $\approx 60\%$  от капиталовложений в установку Клауса с двумя каталитическими ступенями. Совместная работа этих процессов при длительном режиме эксплуатации позволяет добиться степени конверсии  $H_2S$  в серу  $99,0\%$ . На начальном этапе эксплуатации установки с новым катализатором должно поддерживаться соотношение  $O_2/H_2S$  с точностью  $\pm 0,5\%$  от стехиометрии, при этом возможна степень конверсии  $H_2S$   $99,6\%$ . На Астраханском ГПЗ установлены усредненные фактические данные по эффективности работы совместной системы с производительностью  $55-65$  т/ч серы и показано, что такое сочетание позволяет обеспечить степень конверсии  $H_2S$  в серу  $99\%$ .

В ходе последних исследований установлена нецелесообразность применения защитного катализатора АМ, так как содержание в технологическом газе  $O_2$  очень мало ( $20-80$  ppm) и в течение всего срока службы не снижает активность алюмооксидного катализатора. Было показано, что при искусственном уменьшении высоты работающего слоя А2-5 за счет увеличения высоты защитного катализатора АМ-131 происходит ухудшение работы реакторов Sulfreen.

Потери серы в процессе могут достигать 1,5 % и распределяются следующим образом: более 50 % приходится на долю паров и капельного уноса серы с отходящими газами, 13 % – на долю  $\text{COS} + \text{CS}_2$ , остальное –  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Потери можно сократить тремя приемами:

1) максимально возможной точностью подачи воздуха в систему – около +0,5 % от стехиометрической потребности;

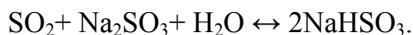
2) путем поддержания минимально возможной температуры отходящего газа и уменьшения продолжительности цикла адсорбции;

3) охлаждая в экономайзере (водяном холодильнике) технологический газ перед узлом Sulfreen, так как экономайзер подвержен сильной коррозии, более целесообразно применять котел-утилизатор с выработкой пара низкого давления около 0,2–0,25 МПа, а потери тепла при этом возможно исключить за счет подачи этого пара на подогрев питательной воды для котлов-утилизаторов.

**Окислительные способы доочистки отходящих газов производства серы.** В основе окислительных методов очистки отходящих газов процесса Клауса лежит окисление сернистых соединений до диоксида серы и его последующее извлечение и получение из него серы, серной кислоты или тиосульфата аммония [6, 7].

Из большого числа предложенных процессов этого типа промышленное применение нашли лишь некоторые: «Уэллмен Лорд», процесс «Конкат», процесс «Лукас» и сульфит-бисульфитный метод.

*Процесс Wellman-Lord* (фирма Wellman-Lord, США). Отходящий газ с установок Клауса сначала сжигают для превращения в  $\text{SO}_2$  всех присутствующих сернистых соединений ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и др.). Горячие газы охлаждают в котле-утилизаторе, затем в теплообменнике и направляют в абсорбер для извлечения  $\text{SO}_2$ . В абсорбер подают водный раствор сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), который взаимодействует с  $\text{SO}_2$ , превращаясь при этом в бисульфит натрия:



Очищенные газы выбрасывают в атмосферу, а насыщенный раствор бисульфита направляют на регенерацию. В регенераторе из раствора бисульфита испаряется вода, выделяется  $\text{SO}_2$ , а сульфит натрия выпадает в виде кристаллов.

Диоксид серы с парами воды выходит с верха десорбера и поступает в конденсатор для отделения воды, которая возвращается в резервуар растворения абсорбента. Выделенный  $\text{SO}_2$  поступает либо на установку получения серы, либо на установку получения серной кислоты.

Очищенный газ в этом процессе содержит 0,01–0,02 %  $\text{SO}_2$ . Суммарная степень извлечения серы достигает 99,9–99,95 %. Цена установок Wellman-Lord («Уэллмэн Лорд») 130–200 % от стоимости установок Клауса.

Недостаток данного процесса – образование сульфатов в абсорбере и тионатов в регенераторе, что вызывает потери абсорбента и создает проблемы утилизации побочных продуктов. Это является главной причиной ограниченного применения процесса «Уэллмэн Лорд». В настоящее время ведутся работы по устранению недостатков и созданию новых модификаций этого процесса.

Процессы этой группы продолжают разрабатываться, но перспективы их широкого промышленного использования в настоящее время не очевидны, так как пока не существует решения проблем утилизации отходов таких производств и удешевления этих процессов.

*Процесс «Конкат»* (разработан фирмой «Лурги»). Этот процесс позволяет извлечь остатки серы из отходящих газов установки Клауса в виде серной кислоты. Процесс делится на мокрый катализ влажных отходящих газов содержащих  $\text{SO}_2$  (с образованием  $\text{SO}_3$ ) и на горячую конденсацию серной кислоты. На рис. 4 показана технологическая схема процесса «Конкат».

$\text{SO}_2$ -содержащие газы после камеры дожигания установки Клауса без осушки (в отличие от классической схемы получения серной кислоты контактным способом) сразу направляются в контактный аппарат с несколькими слоями ванадиевого катализатора (пентаоксид ванадия). Температура на входе в контактный аппарат составляет 710–720 K; соотношение  $\text{SO}_2 : \text{O}_2$  регулируется подачей воздуха для горения.  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CSO}$ ,  $\text{CS}$  и пары серы в первом слое контактного аппарата полностью окисляются в триоксид серы. Выделяющееся при этом тепло реакции расходуется на нагрев подмешиваемого в газы перед входом во второй слой холодного воздуха.

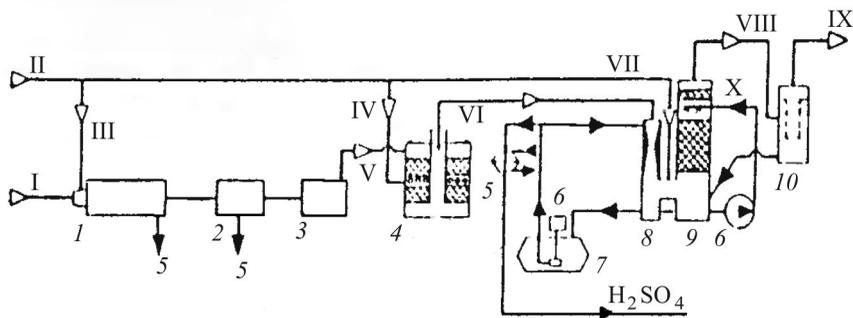


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема процесса доочистки отходящих газов «Конкат»: 1 – реакционная печь установки Клауса; 2 – каталитические ступени Клауса; 3 – печь дожигания; 4 – контактный аппарат с катализатором перевода SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>; 5 – холодильник; 6 – насосы; 7 – емкость; 8 – абсорбер Вентури; 9 – конденсационная башня с насадкой; 10 – электрофилтры очистки отходящих газов от тумана H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; I – кислый газ на установку Клауса; II – общий поток воздуха от воздухоподувок; III – воздух в реакционную печь Клауса; IV – воздух окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> в контактный аппарат; V – отходящий газ в контактный аппарат; VI – SO<sub>3</sub>-содержащий отходящий газ в абсорбер Вентури; VII – воздух охлаждения в конденсационную башню; VIII – отходящий газ на доочистку от тумана SO<sub>3</sub>; IX – очищенный отходящий газ Клауса; X – циркуляционная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

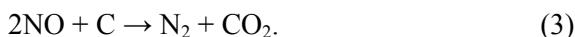
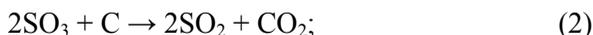
Температура газа снижается примерно до 690 К. Вследствие этого сильно экзотермическая реакция окисления SO<sub>2</sub> заметно смещается в сторону образования SO<sub>3</sub>. При этом достигается степень превращения до 99,9 %. С температурой примерно 670 К влажные SO<sub>3</sub>-содержащие газы покидают контактный аппарат и поступают непосредственно в башню Вентури (горячая конденсация). При контактировании газов с горячей кислотой при температуре точки росы кислоты, впрыскиваемой по ходу движения газа, большая часть серной кислоты из газовой фазы переводится в конденсат. Тепло газов, а также тепло конденсации косвенным охлаждением отводится с помощью циркулирующей концентрированной кислоты. Часть этой кислоты непрерывно выводится из системы как конечный продукт. Перед входом газа в конденсационную башню, стоящую за первой

башней Вентури, в целях его охлаждения подмешивается холодный воздух и тем самым снижается парциальное давление паров воды в газе. Здесь поступающий снизу вверх газ орошается в противотоке разбавленной серной кислотой и еще больше охлаждается, так что остаток паров серной кислоты из газовой фазы переходит в конденсат. В установленных за конденсационной башней специальных фильтрах улавливается туман серной кислоты, прежде чем газы попадут в дымовую трубу. Слабая кислота, вытекающая из этих фильтров, подмешивается к циркулирующей в конденсационной башне кислоте, концентрация которой поддерживается постоянной добавлением воды. Слабая кислота конденсационной башни и фильтров, улавливающих туман кислоты, «закрепляется» в башне горячей конденсации до желаемой концентрации.

Важнейшие преимущества процесса «Конкат»: высокая степень чистоты отходящих газов ( $< 0,02\%$  (об.)  $\text{SO}_2$ ), низкие капиталовложения (20–30 % от капиталовложений на установку Клауса с двумя контактными ступенями и одной камерой дожигания), низкий расход энергии, высококачественный конечный продукт, отсутствие побочных продуктов и отходов. Кроме того, дожигание в установке Клауса можно проводить при температуре 670–720 К вместо 1070 К.

*Процесс «Лукас» (LukasProcess)*, разработанный фирмой «Лурги». Принцип этого процесса заключается в том, что все соединения серы в реакторе с коксом преобразуются в диоксид серы, который затем после абсорбции и отделения сопутствующих газов возвращается в печь Клауса. На рис. 5 показана технологическая схема процесса.

В реакторе, который загружен коксом и установлен за камерой дожигания, остатки серы и сероводорода переводятся в диоксид серы, а избыток кислорода из камеры дожигания превращается в диоксид углерода. Здесь же происходит восстановление триоксида серы в диоксид и оксидов азота в азот по реакциям:



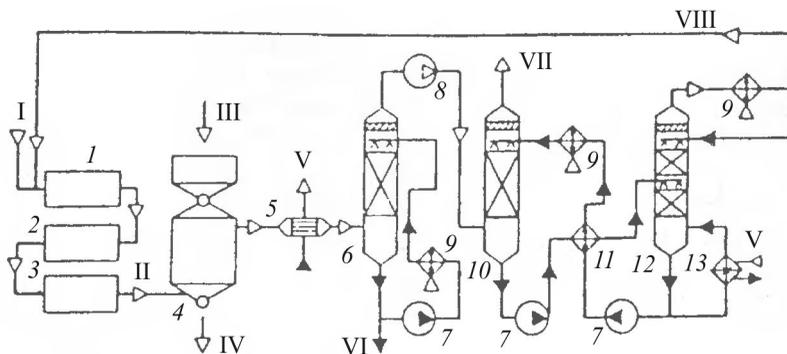
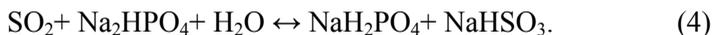


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема процесса доочистки отходящих газов «Лукас»: 1 – реакционная печь установки Клауса; 2 – каталитическая ступень установки Клауса; 3 – печь дожига; 4 – реактор карбонизации; 5 – паровой котел-утилизатор; 6 – конденсатор воды отходящих газов; 7 – насосы; 8 – газодувка; 9 – аппараты воздушного охлаждения; 10 – абсорбер; 11 – теплообменник; 12 – десорбер; 13 – кипятильник; I – кислый газ и воздух в реакционную печь Клауса; II – отходящий газ установки Клауса в реактор карбонизации; III – подпитка свежим коксом; IV – выгрузка остатка кокса; V – водяной пар; VI – вода на обработку; VII – очищенный отходящий газ; VIII – циркулирующий поток SO<sub>2</sub>

Наиболее благоприятный температурный режим около 670 К. В качестве кокса с одинаково хорошими результатами применялся бурый уголь, торфяной и даже нефтяной кокс с высоким содержанием серы (18 %).

Газ, выходящий из коксового реактора, охлаждается сначала в котле-утилизаторе примерно до 430 К, а затем непосредственно в холодильнике до 350 К. При этой температуре кислый конденсат еще не образуется. После этого технологический газ нагнетается газодувкой в абсорбер, где в противотоке к высококонцентрированному водному раствору фосфата натрия происходит абсорбция диоксида серы при температуре 350 К:



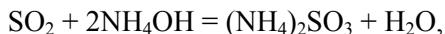
При термической регенерации абсорбирующего раствора – обратная реакция по уравнению (4) – выделяется высококонцентриро-

ванный диоксид серы, который возвращается в установку Клауса, после того как охлаждением до 300–310 К из нее будут как можно более полно выведены пары воды. Очищенные отходящие газы слегка подогреваются, а затем выбрасываются в атмосферу. В коксовой ступени весь кислород выводится из технологического газа и триоксид серы восстанавливается до диоксида, вследствие чего не происходит проскока кислорода и накопления сульфата натрия. Условий для протекания побочных реакций тем меньше, чем ниже содержание кислорода, чем выше температура абсорбции и концентрация солей и чем меньше pH раствора.

К недостаткам относится наряду с небольшим расходом кокса еще и то, что некоторые аппараты установки должны выполняться из нержавеющей стали. Однако эти недостатки с избытком компенсируются следующими достоинствами: отсутствие проблемы сточных вод, компактность; меньшие капиталовложения на установки Клауса благодаря возврату в процесс диоксида серы (состав возвращаемого в процесс газа: примерно 96 % SO<sub>2</sub>, остальное – пары воды); низкие эксплуатационные затраты; высокая чистота отходящих газов (содержание соединений серы ниже 0,05 % об., содержание SO<sub>3</sub> меньше 0,0001 % об.). Кроме того, термическое дожигание можно проводить при температуре 770 К, что также позволяет снизить эксплуатационные затраты. Наконец, нет необходимости так точно поддерживать отношение H<sub>2</sub>S : SO<sub>2</sub> в установке Клауса, как это делается для процесса Sulfreen и для процесса «Клауспол 1500». Этот процесс можно рекомендовать для таких производств, где в рамках всего комплекса получается кокс, например нефтяной кокс на нефтеперерабатывающих заводах.

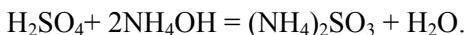
На промышленную установку по технологии «Лукас» капиталовложения составляют 70–80 % от капиталовложений на установку Клауса, включающую две каталитические ступени и одну камеру дожигания.

Сульфит-бисульфитный метод протекает по следующим реакциям:

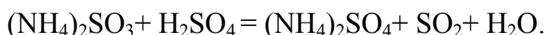




Пары кислоты вступают в реакцию с аммиачной водой и образуют сульфит аммония:



А при подаче в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуются чистый  $\text{SO}_2$  и сульфат аммония:



Если при поглощении аммиачной водой  $\text{SO}_2$  в газовой фазе высокое парциальное давление аммиака, то взаимодействие  $\text{SO}_2$  осуществляется не в растворе, а в газовой фазе с образованием тумана  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . В промышленности поглощение  $\text{SO}_2$  осуществляется сульфит-бисульфитным раствором и соотношение  $\text{SO}_2$  и аммиака составляет 0,7, а pH раствора – 5,0–5,5. По мере понижения pH в раствор вводят  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Технологическая схема очистки газов сульфит-бисульфитным способом показана на рис. 6.

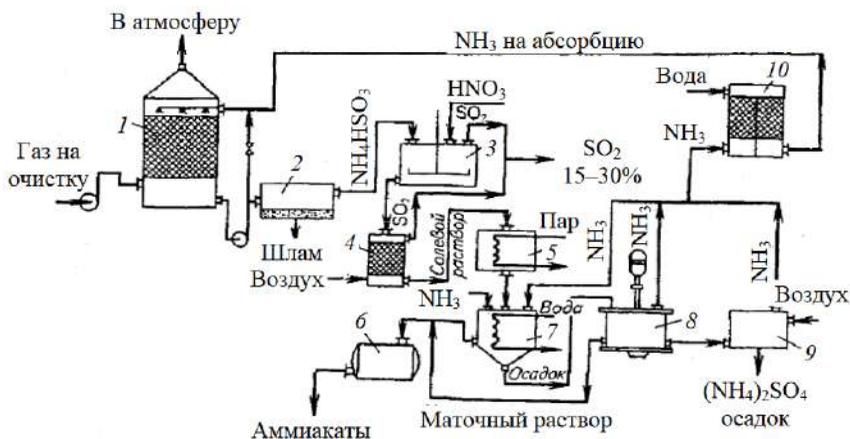


Рис. 6. Технологическая схема очистки газов сульфит-бисульфитным способом: 1 – распылительный абсорбер; 2 – фильтр; 3 – реактор; 4 – отгонная колонна; 5 – выпарной аппарат; 6 – сборник; 7 – смеситель; 8 – центрифуга; 9 – отдувочный аппарат; 10 – абсорбер поглощения аммиака

Отходящие газы после абсорбции поступают в распылительный абсорбер, который орошается сульфит-бисульфитным раствором с pH 5,0–5,5 и отношением  $\text{SO}_2 : \text{NH}_3 = 0,2$ . В сборник для поддержания постоянного pH вводят 25%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Избыточный раствор из цикла абсорбера подается в насадочный скруббер, в нижней части которого имеется кипятильник раствора. Нагрев кубовой части осуществляется паром до температуры 103–105 °С. В верхнюю часть скруббера подается 93%-ная серная кислота, и сульфит-бисульфитный раствор разлагается с образованием сульфата аммония и 100%-ного  $\text{SO}_2$ . 100%-ный  $\text{SO}_2$  возвращается в продувочную колонну серной кислоты, а 40%-ный раствор сульфата аммония перерабатывается на удобрение.

***Восстановительно-абсорбционные способы доочистки газов процесса Клауса.*** В основе данных процессов лежат превращения всех сернистых компонентов в один (или  $\text{H}_2\text{S}$ , или  $\text{SO}_2$ ) и его извлечение путем хемосорбции. Следовательно, эффективность процессов очень высокая и не будет зависеть от соотношения расхода потоков кислый газ/воздух. При этом данная технология позволяет практически полностью извлечь из хвостового газа остаточный сероводород.

В 1973 г. в Калифорнии (США) была пущена в эксплуатацию первая промышленная установка по технологии SCOT (Shell Claus Off-Gas Treating). Уже к 1993 г. по всему миру насчитывалось более 150 установок, что подтверждает, что данный способ является самым распространенным методом очистки хвостовых газов Клауса [2].

Из-за образования большого количества отходов, сложности и высокой скорости коррозии стали процессы, основанные на дожиге всех остаточных сернистых соединений до  $\text{SO}_2$ , нашли ограниченное промышленное применение (на предприятиях цветной металлургии, НПЗ, где уже имеется производство серной кислоты). В мире большая часть установок работает по технологии восстановления остаточных сернистых соединений до сероводорода.

По технологии SCOT запатентован целый ряд сложных процессов. Принципиальная технологическая схема процесса SCOT приведена на рис. 7 [8].

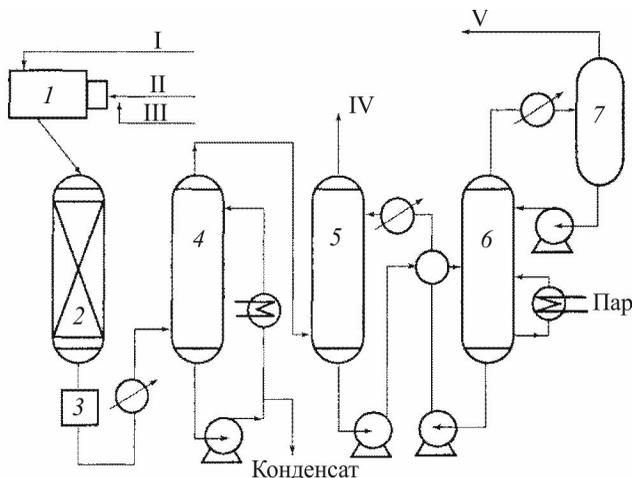


Рис. 7. Принципиальная схема процесса SCOT: потоки: I – отходящие газы; II – воздух; III – топливный газ; IV – очищенный газ; V – кислые газы на установку Клауса; 1 – огневой нагреватель (генератор восстановительного газа); 2 – реактор восстановления; 3 – котел-утилизатор; 4 – колонна Квенч; 5 – абсорбер; 6 – регенератор; 7 – сепаратор

Для всех процессов SCOT характерна высокая эффективность, и все они построены на одном принципе, различаясь лишь используемым абсорбентом и некоторыми конструктивными особенностями. Также они отличаются гарантированной остаточной концентрацией сероводорода в очищенном газе (от 400 до 10 ppmv).

В процессах SCOT можно использовать любой поглотитель, даже малоселективный по отношению к абсорбции сероводорода из смеси с  $\text{CO}_2$ .

Очень важно, чтобы в этом рециркулирующем газе концентрация  $\text{CO}_2$  была минимальной, так как кислый газ из раствора SCOT смешивается с сырьевым газом установки Клауса. Если этого не будет, возрастет концентрация  $\text{CO}_2$  в сырьевом газе установки Клауса (смесь газа рециркуляции и исходного газа), что ограничит производительность по целевому продукту – сере.

Если кислые газы имеют низкую концентрацию, то возможна непригодность технологии SCOT из-за чрезмерного снижения концентра-

ции  $\text{H}_2\text{S}$  в газе, поступающем в термическую стадию. Максимально допустимая степень абсорбции  $\text{CO}_2$  должна быть не более 15 %.

Недостатки процессов SCOT, по сравнению с другими, менее эффективными способами:

- 1) использование дорогих расходуемых материалов (катализатор гидрирования, абсорбент  $\text{H}_2\text{S}$ );
- 2) большой расход энергоресурсов (вода, топливный газ, электроэнергия);
- 3) большие капитальные затраты.

Первый процесс SCOT была разработана фирмой Shell (Нидерланды) в начале 1970-х гг. [7], в качестве абсорбента  $\text{H}_2\text{S}$  предполагалось использовать раствор диизопропаноламина (ДИПА). При этом гарантированная остаточная концентрация сероводорода в очищенном газе при работе на этом абсорбенте составляла 400 ppm, а общая степень извлечения серы 99,9 %.

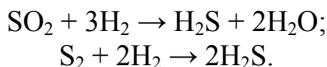
Сероводород с некоторым количеством  $\text{CO}_2$  после десорбции возвращается на установку Клауса.

Весь процесс SCOT состоит из трех технологических стадий:

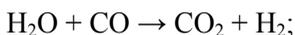
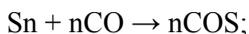
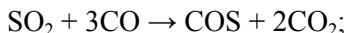
- 1) разогрев отходящего газа и восстановление сернистых соединений до сероводорода;
- 2) охлаждение реакционного газа;
- 3) абсорбция сероводорода и регенерация абсорбента.

Отходящий газ с температурой 127–137 °C после последнего конденсатора установки Клауса нагревается в печи (1) (см. рис. 7) за счет смешения с горячим газом-восстановителем примерно до 400 °C и подается в реактор (2), который заполнен алюмокобальтмолибденовым катализатором, широко используемым в нефтехимии, где сера и все ее соединения переводятся в  $\text{H}_2\text{S}$ .

Основные реакции:



Реакция восстановления в технологическом газе протекает почти полностью, если  $\text{H}_2$  в избытке (остаточное содержание  $\text{SO}_2$  менее 10 ppm). Также возможно протекание побочных реакций в присутствии  $\text{CO}$ :



Образующиеся в побочных реакциях и присутствующие в технологическом газе COS и CS<sub>2</sub> гидролизуются с образованием H<sub>2</sub>S, а их остаточное содержание не превышает 100 ppm по объему.

После восстановительного реактора (2) технологический газ охлаждается до температуры 200 °С в котле-утилизаторе (8) (с получением пара среднего давления). Далее при непосредственном контакте с охлаждающей водой технологический газ доводится до температуры 47–57 °С в скруббере (3). Конденсат – реакционная вода направляется на установку отдувки сероводорода и других газов, возвращается затем на установку Клауса. После скруббера газ под собственным давлением или с помощью газодувки поступает в абсорбер (4), где раствором селективного амина поглощается сероводород. На выходе из абсорбера содержание соединений серы (преимущественно H<sub>2</sub>S) в технологическом газе составляет менее 400 ppm (об.), и после прохождения им печи дожига он выводится в атмосферу.

Абсорбент, насыщенный сероводородом, регенерируется в десорбере (5), а образующийся при этом газ десорбции (H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>) возвращается на установку Клауса. Возможно проведение совместной десорбции кислых компонентов с десорбцией на установках извлечения H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> из природного и попутного газа, что значительно снижает капиталовложения в установку доочистки (каскадный процесс). Капиталовложения на промышленную установку по технологии SCOT составляют 70–100 % от капиталовложений в установку Клауса. Если же процесс каскадный, то их можно снизить до 60–75 % от капиталовложений в установку Клауса [3].

Недостатком с точки зрения охраны окружающей среды является конденсационная вода, выводимая из системы.

Рекомендуется применять промышленную установку по технологии SCOT, если отходящий газ установки Клауса имеет высокое

содержание COS и CS<sub>2</sub>. А при значительных изменениях по количеству и составу газа затрудняется ведение процесса на установке Клауса в оптимальном режиме.

Преимущества промышленной установки по технологии SCOT:

1. Высокая надежность процесса. При обследовании 20 установок, работающих по технологии SCOT в среднем по 2,5 года, установлено, что ни одного простоя не имели 12 из них. В связи с техобслуживанием оборудования 8 установок имели не более 1 % в год незапланированных остановок.

2. При использовании обычных катализаторов гидрирования (например, BASF M 8-10, Shell 524 и Shell 534, отечественный ГО-70) их срок работы составляет 5–7 лет.

3. Целесообразно использование в качестве абсорбента водного раствора метилдиэтанолamina (МДЭА). При этом ежегодный расход растворителя составляет лишь 8 % от загруженного в систему амина, согласно статистике работы 18 установок SCOT.

4. Поскольку pH кислой воды, образовавшейся в результате конденсации водяных паров из отходящих газов установки Клауса, имеет значение ≈(6–8), после удаления из нее растворенных газов (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>), конденсат можно использовать в качестве подпитки для закрытых охлаждающих систем или даже в качестве подпитки цикла питательной воды для котлов. Регулирование pH кислой воды, например дополнительным введением аммиака, не требуется при нормальной эксплуатации.

Если в кислом газе содержание CO<sub>2</sub> низкое, то рециркулирующий газ не влияет на работу установки Клауса. Но с повышением содержания в газовом сырье CO<sub>2</sub>, он существенно разбавляет исходный кислый газ.

Фирмой Shell Global Solutions предложено несколько разновидностей процесса SCOT, отвечающих различным требованиям:

1. *Super-SCOT*, в которой на стадии абсорбции предусмотрена двухступенчатая регенерация. Данная технология применяется для специальной аминной системы и позволяет в отходящем газе достичь содержания H<sub>2</sub>S до 30 ppm.

2. *Low-Sulphur (LS) SCOT*, предназначенная для получения отходящего газа с низким содержанием сероводорода: 10 ppm H<sub>2</sub>S или 50 ppm S в общем. Это возможно за счет введения добавки к амину, улучшающей регенерацию и снижающей степень истощения растворов. Также данную технологию можно применять для поддержания постоянного содержания в отходящих газах сероводорода.

4. *Low-Temperature (LT) SCOT*, предполагает снижение выбросов CO<sub>2</sub>, экономию энергии и повышение числа цикла работы катализатора гидрирования с повышенной активностью. Применение данного катализатора позволяет понизить температуру газовой смеси на выходе из реактора доочистки хвостовых газов.

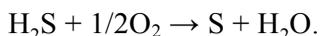
5. *Mercaptan-destruction SCOT*, спроектирована для удаления меркаптанов из газовых смесей сложного состава на ГПЗ, путем работы двух параллельных слоев катализатора. Первый предназначен для основного хвостового газа процесса Клауса, второй – для меркаптансодержащих отходящих газов.

6. *CO-SCOT*, предназначена для снижения содержания CO в отходящих газах [8].

**Процессы селективного окисления сероводорода в серу.** Производство серы способом Super Claus [2] имеет следующие преимущества: более высокая эффективность извлечения серы, более низкие капитальные и эксплуатационные расходы, большая гибкость и снижение выбросов CO<sub>2</sub>. Эти факторы влияют на новейшие концепции процесса и улучшенные технологические процессы для обработки хвостового газа Клауса. Так, в сотрудничестве с фирмой «Компримо» и Институтом газа разработан новый процесс, предусматривающий стадию прямого селективного окисления сероводорода до серы в присутствии специального катализатора.

Процесс суперКлаус был разработан для каталитического восстановления элементарной серы из газов, содержащих H<sub>2</sub>S, поступающих с установок по переработке нефти и природного газа. Процесс суперКлаус используется в промышленности с 1988 г., и сегодня более 150 установок находятся под лицензией единичной мощностью до 1185 т/сут.

Первый и второй реакторы содержат обычный катализатор Клауса (рис. 8), третий – катализатор селективного окисления. Сама установка Клауса работает при недостатке воздуха, так что газ, выходящий из второго реактора, содержит 0,8–3,0 об. % H<sub>2</sub>S. В этот газ добавляется такое количество воздуха, чтобы содержание кислорода в нем находилось в пределах 0,5–2,0 % об. Затем смесь поступает в третий реактор, где происходит каталитическая реакция, который заполнен специальным катализатором, разработанным для селективного частичного окисления H<sub>2</sub>S непосредственно до серы. Реакция, протекающая над катализатором суперКлаус, имеет вид



Катализатор селективного окисления в третьем реакторе не промотирует ни реакцию  $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ , ни обратную реакцию серы с водяным паром  $3/x\text{S}_x + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ .

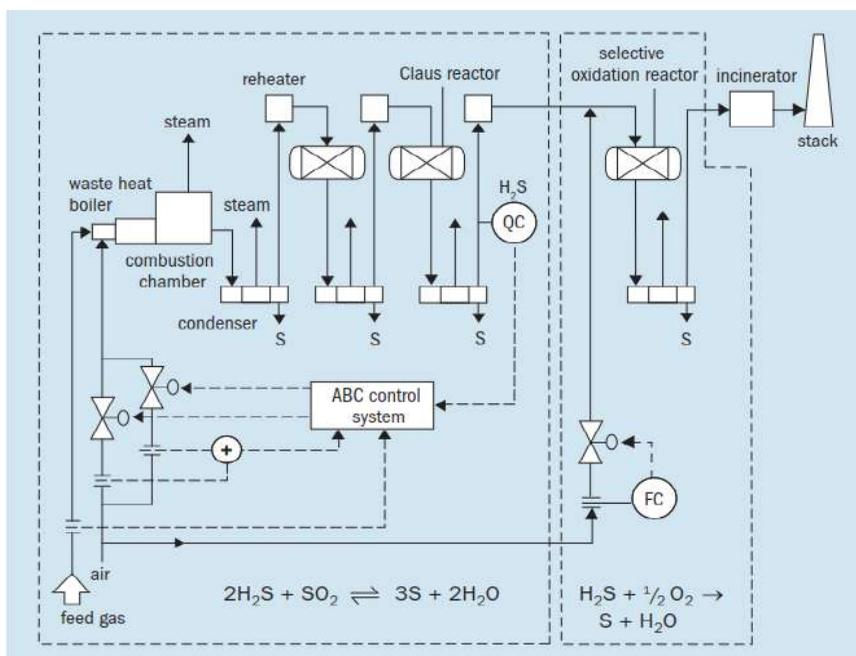


Рис. 8. Технологическая схема производства серы «Super Claus 99»

Процесс осуществляется в двух-трех конверторах, причем первые загружены обычным катализатором Клауса, а последний – катализатором селективного окисления.

Отличительная особенность процесса заключается в том, что на стадиях термического и каталитического окисления стехиометрическое соотношение  $H_2S:SO_2$  (2:1) заменено избытком сероводорода. Это позволяет снизить концентрацию  $SO_2$  в газе после конечного каталитического конвертора. Непревращенный  $H_2S$  поступает в реактор селективного окисления.

Воздух для окисления сероводорода поступает двумя потоками, основной из которых подается в реакционную печь. На термической стадии сероводород сгорает при недостатке кислорода, и в газе, покидающем конечный каталитический конвертор, содержится 0,8–3,0 %  $H_2S$ . К этому газу добавляют воздух для селективного окисления.

В процессе «суперКлаус 99» степень извлечения серы на технологических стадиях обычного процесса Клауса на 1–2 % ниже, но это снижение компенсируется на стадии селективного окисления, и в сумме степень извлечения достигает 99,1 %.

Процесс «суперКлаус 99» может применяться как на вновь строящихся, так и на действующих установках Клауса. Благодаря простоте процесса и аппаратурного оформления (аппараты из обычной углеродистой стали) дополнительные капитальные вложения на реконструкцию незначительны: для действующей трехступенчатой установки затраты составляют 5 %, двухступенчатой – 17 % («суперКлаус 99») от общих исходных затрат.

В табл. 1 приведены энергетические затраты по установке мощностью 100 т/сут серы и содержанием в исходном газе 93 об.%  $H_2S$ .

Достоинством описанного процесса является возможность подавать воздух для окисления сероводорода в небольшом избытке по сравнению со стехиометрией, что упрощает управление процессом в условиях колебания состава и расхода реакционной смеси.

В табл. 2 приведены данные по степени извлечения серы в процессе Клауса и «суперКлаус 99».

Таблица 1

Энергетические затраты по установке мощностью 100 т/сут серы, исходный газ содержит 93 об.% H<sub>2</sub>S

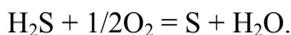
Вид энергоресурсов	Расход	Выработка
Пар низкого давления, т/ч	–	3,3
Пар среднего давления, т/ч	–	10,2
Электрическая мощность, кВт	220	–
Топливный газ, т/ч	0,12	–
Питательная вода, т/ч	13,5	–
Пар низкого давления (обогрев установки), т/ч	0,4	–

Таблица 2

Степень извлечения серы при окислении кислых газов

Показатель	Процесс	
	Клаус	суперКлаус 99 (две каталитические стадии + селективное окисление)
Расход воздуха, подаваемого в печь, %	100	96,2
Степень извлечения серы на стадии каталитического окисления, %	96,7	95,7
Содержание в технологическом газе, %:		
H <sub>2</sub> S	2,2	4,0
SO <sub>2</sub>	1,1	0,3
Степень извлечения серы на стадии селективного окисления, %	–	3,6
Потери серы в виде паров, %	0,2	0,2
Общая степень извлечения серы, %	96,5	99,1

Процессы компании «Старт-Катализатор» (СК) [9], как и фирмы Jacobs-Comptimo, основаны на использовании гетерогенных катализаторов селективного окисления сероводорода в серу по реакции



Сокращение затрат в процессах доочистки СК при этом отражает преимущества катализаторов СК по основным характеристикам каталитической активности, определяющим материалоемкость и капиталоемкость

емкость процесса. На рис. 9 приведены данные по эффективности окисления сероводорода на катализаторах прямого окисления СК, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН) и Jacobs-Comprimo. Нагрузка на катализатор составляет до 6000 ч<sup>-1</sup>, что в 2–5 раз выше нагрузки для известных катализаторов окисления H<sub>2</sub>S.

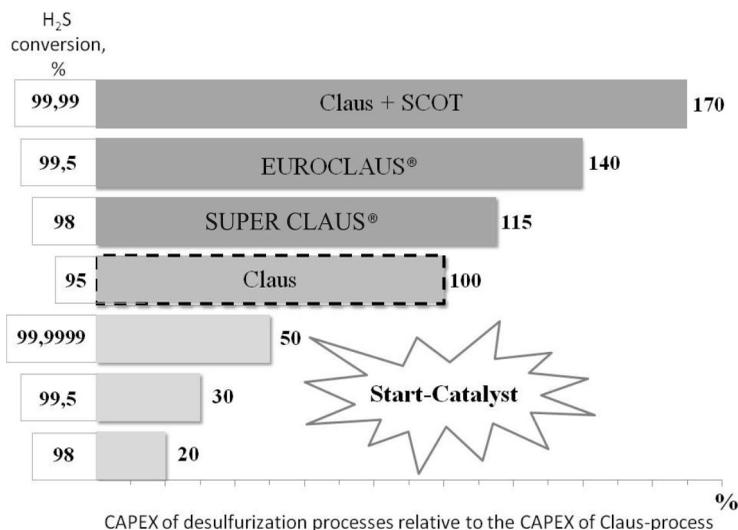


Рис. 9. Сравнение степени конверсии сероводорода (H<sub>2</sub>S conversion, %) и капитальных затрат процессов сероочистки относительно процесса Клауса (CAPEX of desulfurization processes relative to the CAPEX of Claus-process, %)

Установлено, что катализаторы прямого окисления СК снижают концентрацию сероводорода вплоть до 1 ppb, 10–3 ppm.

Катализатор прямого окисления сероводорода в настоящее время отработал более 3 лет в очистке хвостовых газов процесса Клауса производительностью 48 000 нм<sup>3</sup>/ч, и в 2013 г. произведена замена катализатора.

Таким образом, как отмечают авторы [9], созданы катализаторы прямого окисления сероводорода в серу и технологии доочистки хвостовых газов с утилизацией 98,0 и 99,5 % H<sub>2</sub>S – аналоги процессов Super Claus®, EUROCLAUS® (Jacobs-Comprimo, США), а также с утилизацией 99,9999 % H<sub>2</sub>S, не имеющие аналогов.

## 2. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА КЛАУСА

### 2.1. Анализ исследований по разработкам новых катализаторов процесса Клауса

Исследованиями и разработкой усовершенствованных катализаторов классического процесса Клауса занимаются как зарубежные, так и отечественные фирмы.

Активная окись алюминия в качестве катализатора процесса Клауса показывает высокую эффективность в реакции между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Однако ее применение имеет два серьезных недостатка. Первый – ограниченная способность конвертировать  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , второй – снижение активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  под влиянием сульфатизации при протекании основной реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с  $\text{SO}_2$ . Для решения этих проблем были разработаны усовершенствованные катализаторы на основе оксида алюминия, а также новые катализаторы на основе оксида титана, которые имеют высокую активность в реакциях образования серы из всех серосодержащих компонентов даже в условиях, которые приводят к дезактивации катализаторов на основе оксида алюминия.

*Алюмооксидные катализаторы фирмы Axens [10].* Фирмой Axens было установлено, что макропористость катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является важным фактором, который уменьшает диффузионное торможение и приводит к высокой степени конверсии как для реакции Клауса, так и для реакций гидролиза  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  (рис. 10). Результаты исследований показали, что основное влияние имеют поры с диаметрами между 0,1 и 1,0 мкм. Таким образом, при соотношении объема пор с размером пор 1 мкм к объему пор с размером 0,1 мкм, равным 0,7, получается отличный катализатор для извлечения серы. Одним из таких катализаторов является катализатор CR-3S ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 98,3 % мас. и  $\text{Na}_2\text{O}$  2000 ppm мас.).

CR-3S по сравнению с обычным алюмооксидным катализатором выигрывает по первому показателю, т.е. способности конвертировать  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ . Существует и недостаток этого катализатора: ограничение по содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$ . При содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  менее 1000 ppm ка-

тализатор является неактивным, а при содержании выше 2500 ppm появляется возможность протекания опасной реакции сульфатирования, что вызывает резкую дезактивацию оксида алюминия (рис. 11).

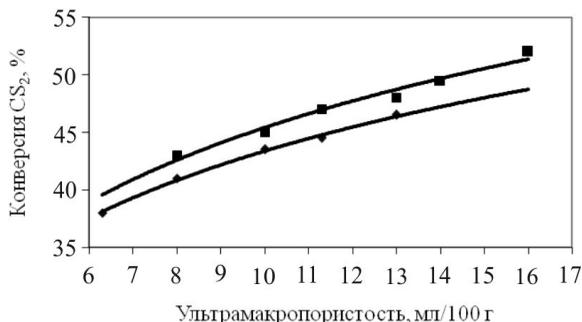


Рис. 10. Влияние ультрамакропористости алюмооксидного катализатора на его каталитическую эффективность (содержание  $Na_2O$  2000 ppm, 6 %  $H_2S$ , 4 %  $SO_2$ , 1 %  $CS_2$ , 30 %  $H_2O$ , 10 ppm  $O_2$ , температура 320 °С, время пребывания 2 с)

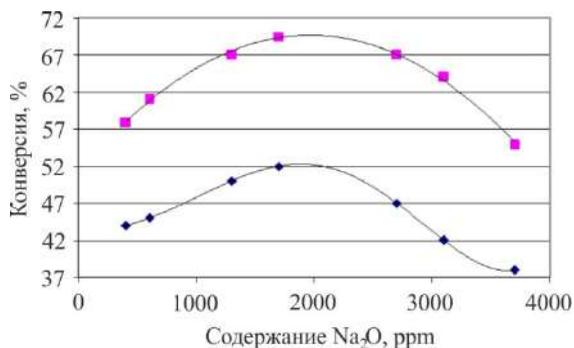


Рис. 11. Влияние концентрации  $Na_2O$  в глиноземе на его каталитические свойства при равновесных условиях в реакторах R1 и R2 ( $V_{0,1} = 16$  мл/100 г с отношением  $V_1/V_{0,1} = 0,75$ . R1: 320 °С, 6 %  $H_2S$ , 4 %  $SO_2$ , 1 %  $CS_2$ , 30 %  $H_2O$ , 10 ppm  $O_2$ ,  $N_2$ , время пребывания 2 с. R2: степень конверсии в реакции Клауса близка к равновесной, 250 °С, 3 %  $H_2S$ , 1,5  $SO_2$ , 30 %  $H_2O$ , 500 ppm  $O_2$ ,  $N_2$ , время пребывания 2 с)

С учетом этого Axens разработал новый, более эффективный алюмооксидный катализатор Клауса, представленный на рынке под той же маркой CR-3S. Соотношение объема пор с размером пор

1 мкм к объему пор с размером 0,1 мкм более 0,7, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  между 1700 и 2300 ppm. При использовании CR-3S отравление катализатора кислородом и снижение выхода серы будет значительно меньше, чем у традиционного катализатора.

**Титанооксидные катализаторы фирмы Axens [10].** В каталитических ступенях может быть применен высокоэффективный титанооксидный катализатор марки CRS 31 фирмы Axens, который не подвержен сульфатации, обладает большей активностью (против алюмооксидных) и увеличивает степень конверсии сероводорода в серу. Это позволяет снизить температуру технологического газа на входе в конвектор, как следствие, снижаются затраты на его подогрев, в I каталитической ступени титанооксидный катализатор позволяет дополнительно к реакции Клауса провести гидролиз  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  при их наличии в технологическом газе как побочных продуктов сгорания кислого газа в термической ступени. Для снижения затрат на титанооксидный катализатор и увеличения его активности и срока службы в I каталитическую ступень загружается в верхний слой алюмооксидный катализатор марки CR-3S фирмы Axens в количестве 30 % от общего объема катализатора.

Фирма Axens усовершенствовала и катализатор CRS 31. Катализатор CRS 31TL имеет аналогичные характеристики (при одинаковых условиях эксплуатации), что и CRS 31. Но в отличие от предшественника CRS 31TL имеет оптимизированную пористость, что определяет его пониженную по сравнению с CRS 31 плотность, как следствие, этот катализатор более экономичный. На рис. 12 представлены результаты анализа каталитических свойств CRS 31TL и CR-3S по сравнению с обычными алюмооксидными катализаторами CA1 и CA2.

Установленная разница между CR-3S и конкурентными алюмооксидными катализаторами объясняется большой разницей в их ультрамакропористости и содержанием натрия. По эффективности катализаторы располагаются в ряд  $> \text{CR-3S} > \text{CA1} > \text{CA2}$ .

Кроме того, показано, что титанооксидные катализаторы фирмы Axens обладают способностью в условиях процесса Клауса, т.е. при наличии в газе  $\text{H}_2\text{S}$  и температуре выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , регенерироваться с уменьшением содержания на поверхности сульфатов.

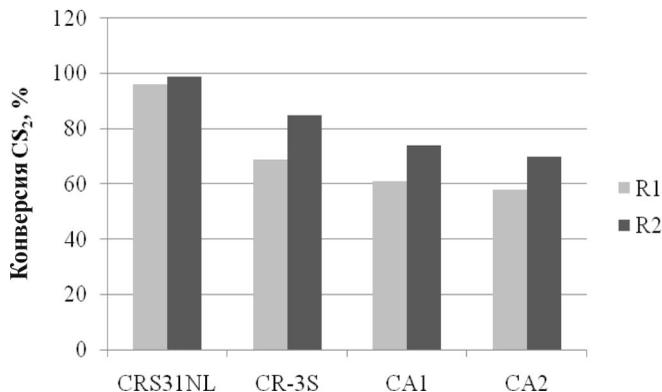


Рис. 12. Превращение  $\text{CS}_2$  в первом каталитическом реакторе R1 в стационарных условиях ( $320\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 %  $\text{H}_2\text{S}$ , 4 %  $\text{SO}_2$ , 1 %  $\text{CS}_2$ , 30 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 200 ppm  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , время пребывания 3 с) и извлечение серы по реакции Клауса в стационарных условиях во 2 каталитическом реакторе R2 (относительно термодинамически достижимой,  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 %  $\text{H}_2\text{S}$ , 1,5 %  $\text{SO}_2$ , 30 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 500 ppm  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , время пребывания 3 с)

Фирма Axens предлагает различные варианты поставки своих катализаторов для производства серы: с полной загрузкой реактора катализатором CR-3S, частичной загрузкой нижней части первого реактора катализатором CRS 31 или CRS 31TL, либо полной загрузкой реактора этими катализаторами.

**Катализаторы фирмы BASF [11].** Перечень продуктов BASF включает в себя несколько марок катализатора на основе промотированного оксида алюминия, две марки катализатора на основе диоксида титана, несколько типов композитных алюминиево-титановых систем, катализатор защитного слоя, два типа опорных шаров, как активные, так и инертные, а также катализаторы доочистки хвостовых газов.

Наилучшим в ряду алюмооксидных катализаторов является катализатор марки DD-431. Он представляет собой сферы активированного оксида алюминия с высокой поверхностью и оптимально подобранным распределением пор. Катализатор эффективен в реакции Клауса, вследствие улучшенной диффузии и высокой доступной активной поверхности.

Катализатор специально разработан для работы во всех каталитических реакторах, позволяет достичь высокой конверсии  $\text{H}_2\text{S}$ , хорошо подходит для конверсии  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  в первом реакторе, в особенности хорошо подходит для использования в процессах производства серы около или ниже точки росы серы.

Последняя разработка BASF в серии титановых продуктов – катализатор **Ti-1100e**, который характеризуется:

- высоким содержанием диоксида титана и улучшенными показателями конверсии соединений серы;
- высокой механической прочностью и плотностью, что минимизирует пылеобразование при загрузках;
- улучшенной конверсией  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  при пониженных температурах эксплуатации;
- высокой конверсией  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  при стандартной объемной скорости газа (GHSV)  $1000 \text{ ч}^{-1}$ ;
- уменьшением нагрузки на установку доочистки хвостовых газов.

Фирма предлагает несколько типов композитных алюминиево-титановых систем, катализатор защитного слоя, два типа опорных шаров, как активные, так и инертные, а также катализаторы доочистки хвостовых газов.

Композитный алюминиево-титановый катализатор **DD-931** – это компромиссный вариант между DD-431 и Ti-1100e по соотношению стоимость/производительность. Этот продукт представляет собой сферы с высокой поверхностью. Он обладает более высокой механической прочностью, чем у экструдатов из диоксида титана, показывает лучшие результаты, чем чистый диоксид титана на сырье, содержащем ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), и увеличивает конверсию  $\text{CS}_2$  и  $\text{COS}$  в первом каталитическом реакторе.

Промоотированный катализатор марки **S-100SR** – специальный продукт, который:

- промоотирован соединениями железа и предназначен для улавливания кислорода и защиты основного катализатора Клауса;

- является идеальным решением для предотвращения сульфатации алюмооксидных катализаторов;
- загружается поверх основного катализатора в количестве 20–30 % от общего объема слоя;
- имеет колоссальные преимущества на установках с использованием прямого нагрева.

Активный опорный слой ABS:

- имеет улучшенные физические характеристики, включая однородность шаров и высокую механическую прочность на раздавливание и истирание;
- обеспечивает дополнительную конверсию, поскольку состоит из оксида алюминия и также является катализатором;
- крайне эффективен в предотвращении деактивации катализатора и «закупоривания» каталитического слоя;
- имеет сниженную стоимость по сравнению с таблетированным оксидом алюминия при более чем достаточной механической прочности;
- отсутствие необходимости разделения слоев в отработанных продуктах для утилизации;
- обеспечивает защиту от примесей и улучшает физическое распределение потока при использовании поверх основного слоя;
- уменьшает перепад давления через реактор при использовании снизу основного слоя.

BASF не заканчивает свою работу после продажи катализаторов Клауса. Все заказчики BASF получают следующие возможности:

- участие в технических семинарах по эксплуатации катализаторов и оптимизации процесса;
- устранение неисправностей в работе по телефону, электронной почте или во время визитов специалистов BASF на завод;
- компьютерное моделирование реакторов Клауса;
- анализ образцов катализаторов и его интерпретации;
- рекомендации и помощь в оптимизации работы установки.

Таким образом, BASF обладает полным набором продуктов и услуг для работы и обслуживанию установок производства серы.

***Катализаторы процесса Клауса отечественных фирм.*** Отечественными фирмами также освоены производство и поставка усовершенствованных катализаторов для производства серы по методу Клауса.

Наилучшие результаты в этой области достигнуты ООО «ТД Катализатор» и ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов».

*Катализаторы ООО «ТД Катализатор» (ТДК).* Классический сферический алюмооксидный катализатор для извлечения серы по способу Клауса АОК-78-59, применяется в качестве катализатора основного слоя в 1-м, 2-м и 3-м каталитических конверторах установок Клауса.

Катализатор процесса Клауса АОК-75-46 – титаносодержащий катализатор, предназначен для конверсии сероводорода и конверсии COS и CS<sub>2</sub> при очистке природных и промышленных газов различного происхождения. Катализатор АОК-75-46 выпускается двух марок – А и Б, отличающихся содержанием диоксида титана (IV). Катализатор АОК-75-46 (марки А и Б) предназначен для применения в качестве катализатора основного слоя в 1-м, 2-м и 3-м каталитических конверторах установок Клауса. Катализатор АОК-75-46 марки Б возможно применять на установках получения серы методом прямого окисления сероводорода, а также рекомендуется использовать для переработки газов, содержащих повышенное количество CS<sub>2</sub>, COS, HCN.

Катализатор Клауса для опорного слоя АОК-78-61 – сферический алюмооксидный катализатор с крупным размером гранул. АОК-78-61 предназначен для улучшения газораспределения в реакторах, выполняет функции опорного слоя и является катализатором для получения элементарной серы. Катализатор АОК-78-61 может быть использован в качестве катализатора опорного слоя в 1-м, 2-м и 3-м каталитических конверторах установок Клауса.

Катализатор защиты катализаторов Клауса от сульфатации АОК-75-33 – катализатор нового поколения, предназначен для защиты алюмооксидного катализатора основного слоя в установках Клауса в 1-м, 2-м и 3-м каталитических конверторах, а также для защиты катализатора процесса «Сульфрен» в случае попадания небольших количеств кислорода.

*Катализатор ООО Новокуйбышевского завода катализаторов (НЗК).* Катализатор процесса Клауса КПК-2 разработан на основе модифицированного оксида алюминия специально для процесса Клауса на НПЗ. Способ осаждения оксида алюминия обеспечивает высокую механическую прочность и пористую структуру, оптимальную для протекания реакций Клауса и отвода образующихся полимерных форм серы. Содержание оксида натрия отрегулировано на уровне, необходимом для промотирования реакций Клауса и гидролиза  $CS_2$ . В состав КПК-2 введена добавка оксида железа, препятствующая сульфатации катализатора.

Катализатор КПК-2 обеспечит качество серы технической газовой и конверсию серосодержащих соединений на каталитической стадии не менее 93 %, что позволит получить суммарную степень конверсии с учетом термической стадии 98 %. Срок службы не менее 4 лет (стабильная работа в диапазоне температур 205–400 °С).

В табл. 3 приведены составленные на основе предложений фирм сравнительные характеристики импортных и отечественных катализаторов процесса Клауса.

Сводная таблица отражает современную тенденцию по использованию в каталитических реакторах производств серы трехслойной загрузки катализаторов, имеющих специальное назначение: первый по ходу газа – защитный слой, второй – основной слой и третий – опорный, часто обладающий функцией активного катализатора.

Такая таблица позволяет отобрать наиболее эффективные катализаторы и приемлемый вариант их загрузки при достижении наилучших результатов.



Продолжение табл. 3

Показатель	Фирмы-производители катализаторов / вариант размещения								
	BASF		Axens		НЗК	ТДК			
	1 вариант	2 вариант	1 вариант	2 вариант		1 вариант	2 вариант		
Точка росы для серы на входе/выходе из реакторов, °С	152/242	149/203	203/250	135/206	–	167/223	166/208	167/228	166/208
Форма и размеры катализаторов	Шары $d=4,5$ мм, экструдат $d=3,2$ мм, шары $d=9,0$ мм	Шары $d=4,5$ мм, шары $d=4,5$ мм, шары $d=9,0$ мм	Шары $d=3\div7$ мм, экструдат $d=3\div4$ мм, $l=6\div7$ мм, шары $d=5-10$ мм	Шары $d=3\div6$ мм, шары $d=3\div7$ мм, шары $d=5-10$ мм	Шары $d=3\div6$ мм, шары $d=3\div7$ мм, шары $d=5-10$ мм	Экструдат $d=4,0\div5,0$ мм	Шары $d=4,0\div\pm6,3$ мм, шары $d=4,0\div\pm6,3$ мм, шары $d=5-10$ мм	Шары $d=4,0\div\pm6,3$ мм, экструдат $d=3,5\pm\pm1,0$ мм, $l=5\div\pm10$ мм, шары $d=5-10$ мм	Шары $d=4,0\div\pm6,3$ мм, шары $d=4,0\div\pm6,3$ мм, шары $d=5-10$ мм
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	641 920 720	720 641 720	670 920 720	780 670 720	780 670 720	500-700	780 850 780 800 800	780 850 1000 800	850 780 800
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	375 115 300	300 375 300	345 130 300	300 345 300	300 345 300	2,50	340 231 273	340 170 273	240 340 273
Прочность на раздвигание свежего катализатора	14 кг 10,4 Н/мм 45 кг	16 кг 14 кг 45 кг	12,2 кг 13 Н/мм 30,6 кг	10,2 кг 12,2 кг 30,6 кг	10,2 кг 12,2 кг 30,6 кг	80-95 Н/мм	9 Н/мм 9 Н/мм 7 Н/мм	9 Н/мм 6 Н/мм 7 Н/мм	6 Н/мм 9 Н/мм 7 Н/мм

Окончание табл. 3

Показатель	BASF	Ахевс 1 вариант	Ахевс 2 вариант	НЗК	Т/ДК 1 вариант	Т/ДК 2 вариант
Серосодержащие компоненты по сле 32-DC-202, кмоль/ч	COS – 0,026 CS <sub>2</sub> – 0,076 SO <sub>2</sub> – 3,093 H <sub>2</sub> S – 7,734	COS – 0,00 CS <sub>2</sub> – 0,00 SO <sub>2</sub> – 3,2 H <sub>2</sub> S – 6,5	COS – 0,00 CS <sub>2</sub> – 0,00 SO <sub>2</sub> – 3,2 H <sub>2</sub> S – 6,5	Не указано	COS – 0,004 CS <sub>2</sub> – 0,006 SO <sub>2</sub> – 0,266 H <sub>2</sub> S – 0,523	COS – 0,004 CS <sub>2</sub> – 0,006 SO <sub>2</sub> – 0,266 H <sub>2</sub> S – 0,523
Объем пор более 750Å для алюмооксидных катализаторов, мл/г	0,15	0,15	0,15	-	0,16	0,16
Общий объем пор для алюмооксидных катализаторов, мл/г	0,51	0,60	0,60	-	0,46	0,46
Гарантируемая степень конверсии на каталитической стадии, %	Не менее 92,79 (не менее 91,95 после четырех лет эксплуатации) (ОИЦ:90,89)	88,5 (ОИЦ:91,97)	88,5 (ОИЦ:91,97)	93	93 (ОИЦ: 99,33)	93 (ОИЦ: 99,33)
Гарантируемая степень конверсии общая, %	Не указана (ОИЦ:96,51)	95,6-96,9 (ОИЦ:96,92)	95,6-96,9 (ОИЦ:96,92)	98	Не указана (ОИЦ: 99,74)	Не указана (ОИЦ: 99,74)
Ожидаемый срок службы, лет	≥5	3-6 (6-12 для CRS-31)	3-6 (6-12 для CRS-31TL)	4	≥4	≥4

## 2.2. Разработки усовершенствованных катализаторов процесса Клауса

Процесс Клауса не полностью соответствует современным экологическим требованиям по степени очистки газов от серосодержащих соединений. Тем более, что ежегодно стандарты по защите окружающей среды в развитых странах становятся все более жесткими. Это требует постоянно развивать исследования в направлении как повышения степени извлечения серы в процессе Клауса, так и разработки новых и усовершенствовании существующих процессов доочистки отходящих газов.

В диссертации И.И. Артемовой [12] было показано, что реакция Клауса протекает с участием поверхностных ОН-групп, от концентрации которых зависит и скорость самой реакции Клауса, и скорость гидролиза углеродсеросодержащих соединений. Для увеличения концентрации поверхностных ОН-групп могут быть использованы два способа. Первый основан на применении в качестве носителя катализатора  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  в количестве до 50 % взамен  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , на котором, как правило, базируются все известные алюмооксидные катализаторы. При реализации второго способа в состав катализатора вводятся оксиды щелочно-земельных металлов: CaO, MgO и ZnO.

С учетом этого в работе [12] был предложен алюмооксидный катализатор процесса Клауса, промотированный оксидом кальция. Основные физико-химические характеристики этого катализатора приведены в табл. 4. Была исследована зависимость степени гидролиза сероуглерода от температуры для промотированного и чистого катализаторов, представленная на рис. 13.

Сопоставление результатов табл. 4 и рис. 13 позволило сделать вывод о том, что оптимальному составу катализатора соответствует содержание CaO в готовом продукте примерно 1,0 мас. %. При содержании CaO более 1,2 мас. % степень гидролиза сероуглерода практически не зависит от температуры реакции, тогда как при содержании CaO менее 1,2 мас. % с уменьшением температуры наблюдается резкое уменьшение степени гидролиза сероуглерода с 92 до 55 %.

Основные физико-химические характеристики чистого и промотированного алюмооксидного катализатора

Номер образца	Величина удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Механическая прочность при раздавливании, МПа	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Содержание СаО, мас. %, в готовом продукте
1	260	0,78	11,0	0,50	0
2	265	0,76	10,0	0,50	0,5
3	280	0,74	8,5	0,52	1,2
4	275	0,76	4,0	0,51	2,9
5	260	0,76	3,5	0,52	5,1

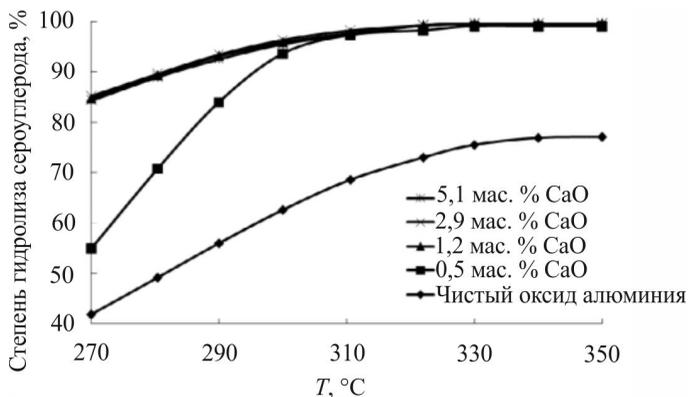


Рис. 13. Зависимость степени гидролиза сероуглерода от температуры проведения реакции для чистого и промотированного (0,5; 1,2; 2,9 и 5,1 мас. % СаО) алюмооксидного катализатора (масса катализатора – 1,0 г; фракция – 0,2–0,3 мм;  $\tau = 0,5$  с; состав реакционной смеси:  $CS_2$  – 1,0 об. %, пары воды – 10 об. %, остальное – аргон)

Из табл. 4 также следует, что механическая прочность катализатора зависит от его состава. С увеличением содержания СаО в составе катализатора до 3,0–5,0 мас. % механическая прочность уменьшается до 3,5–4,0 МПа. Это может привести к растрескиванию катализатора в процессе эксплуатации.

В данной работе установлено также образование гидроксоалюминатов щелочно-земельных металлов при взаимодействии оксидов двухвалентных металлов с гидроксидами алюминия. При термической обработке этих соединений при низкой температуре (450–500 °С) происходит формирование нестехиометрических шпинелей двухвалентных металлов, поверхность которых характеризуется повышенным содержанием ОН-групп.

Установлено, что оптимальным способом приготовления алюмооксидного катализатора является гранулирование термоактивированного гидроксида алюминия с суспензией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  («известковым молоком»). Полученные таким путем образцы обладают более высокой величиной удельной поверхности и пористостью. Насыпная плотность таких катализаторов по сравнению с другими способами приготовления выше [12].

В диссертации Г.А. Бухтияровой [13] был предложен новый полифункциональный катализатор, характеризующийся высокими защитными свойствами и устойчивостью к сульфатации в процессе Клауса. Разработаны титаноксидные, содержащие поверхностные соединения ванадия катализаторы в реакциях Клауса, окисления сероводорода кислородом и гидролиза COS. Исследовано влияние добавок Mg на состояние поверхностных оксидных соединений ванадия (концентрация V  $\approx$  1 мас. %) и выявлено промотирующее влияние Mg на каталитические свойства поверхностных соединений V в реакции окисления  $\text{H}_2\text{S}$ . Показано, что введение добавок V и Mg в титаноксидный катализатор увеличивает его активность в присутствии кислорода и устойчивость к сульфатации в реакциях Клауса и гидролиза COS.

Исходным сырьем для получения титаноксидного катализатора процесса Клауса предложено использовать порошок диоксида титана, полученный после фильтрования и сушки суспензии метатитановой кислоты, полупродукта процесса сернокислотного травления ильменита. Диоксид титана смешивали с нитратом кальция и с водой, пластифицировали в z-образном смесителе, формовали в цилиндры диаметром  $4 \pm 1$  мм, сушили при 1100 °С и прокаливали при 350 °С в течение 4 ч (катализатор Ti-Ca). Соединения ванадия

и магния вводили путем пропитки полученных гранул по влагоемкости смесью растворов нитрата ванадила и нитрата магния. Далее осуществляли сушку при 110 °С и прокаливание при 400 °С в течение 4 ч (катализатор V-Mg-Ti-Ca).

Введение небольшого количества соединений V и Mg в катализатор Ti-Ca дало возможность синтезировать новый полифункциональный катализатор процесса Клауса, который содержит активные центры различной природы. Соединения, содержащие титан и кальций, обеспечивают активность катализатора в реакциях Клауса и гидролиза COS, а соединения V-Mg отвечают за реакцию окисления H<sub>2</sub>S кислородом. Максимум активности достигается при соотношении V/Mg ≈ 2. Разработанному катализатору присвоена марка ИК-27-51, для всестороннего исследования свойств была наработана крупная партия катализатора [V(1,03)-Mg(1,02)-Ti-Ca] и проведены его испытания.

**Катализаторы низкотемпературного процесса Клауса.** Катализаторы низкотемпературного процесса Клауса должны работать при температуре ниже точки росы серы (120–200 °С).

Фирмой Lurgi предложен катализатор марки АМ141: алюмооксидный катализатор с удельной поверхностью 200–300 м<sup>2</sup>/г. Наряду с ускорением реакции образования серы, он адсорбирует образовавшуюся серу, что позволяет довести выход до 99 %. При этом в процессе на второй ступени конверсии используются 2 конвертора, работающие попеременно, поскольку необходима регенерация катализатора. Регенерацию проводят горячим технологическим газом (300–320 °С). Объемная часовая нагрузка катализатора – 500–1000 м<sup>3</sup> технологического газа на 1 м<sup>3</sup> катализатора [3].

В исследовании И.И. Артемовой предложен низкотемпературный катализатор прямого окисления сероводорода в серу на основе оксида алюминия, промотированный СаО и CuO в количестве примерно 1,0 и 8,0 мас. %. Катализатор показал высокую активность в области температур 130–160 °С. Автор объясняет действие катализатора тем, что введение СаО увеличивает в 2–3 раза гидролизующую способность остаточного содержания углеродсеросодержащих соединений (COS, CS<sub>2</sub>) при температурах ниже точки росы серы

(введение CaO приводит к росту концентрации поверхностных OH-групп). Совместное введение CaO и CuO в состав катализатора обеспечивает 95 % степень превращения сероводорода в серу при сероёмкости 37,0 мас. %.

Характеристики катализатора:

- средний размер гранул 3,9 мм;
- насыпная плотность 0,80 г/см<sup>3</sup>;
- удельная поверхность 220 м<sup>2</sup>/г;
- механическая прочность при раздавливании 12,1 МПа;
- общий объем пор 0,38 см<sup>3</sup>/г;
- потери при прокаливании ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 6,2 %.

Этот катализатор предлагается использовать на стадии доочистки отходящих газов установки Клауса совместно с катализатором процесса «Сульфрен» (рис. 14).

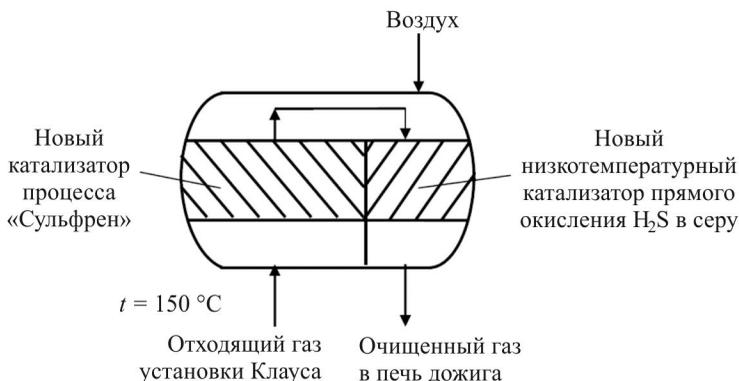


Рис. 14. Схема реактора доочистки отходящих газов установки Клауса

На катализаторе процесса «Сульфрен» (также промотированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при температуре ниже температуры конденсации серы осуществляется доочистка отходящих газов установки Клауса по реакции  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3/n\text{S}_n$ , а на катализаторе прямого окисления – по реакции  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2/n\text{S}_n$ . Образовавшаяся сера остается в порах этих катализаторов. Регенерацию рекомендуется проводить противоточной продувкой горячим потоком очищенного газа при

$T \geq 300$  °С. После десорбции серы катализаторы необходимо охладить до температуры, при которой проводятся реакции катализа и адсорбции и обработать восстановительным газом в ходе регенерации с целью их полной реактивации.

ООО «Новомичуринский завод катализаторов» (НКЗ) выпускает низкотемпературные катализаторы марок АД, АС1, АС2 – катализаторы на основе активного оксида алюминия [5].

ООО «Щелковский катализаторный завод» предлагает низкотемпературный катализатор процесса «Сульфрен» со следующими характеристиками:

внешний вид.....	шарик белого цвета
диаметр, мм.....	2,0–5,0
насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> .....	0,73–0,78
массовая доля потерь при прокаливании, %, не более.....	7,0
удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее.....	270
механическая прочность при раздавливании, МПа, не менее.....	6,0
общий объем пор, см <sup>3</sup> /г, не менее.....	0,5
константа скорости реакции Клауса, не менее, 10 <sup>-4</sup> моль/(г·с·ат).....	26,0
константа скорости реакции гидролиза сероуглерода, не менее, 10 <sup>-4</sup> моль/(г·с·ат).....	2,0
скорость истирания (мас. %) пыли в минуту, не более – поверхностного слоя.....	0,5
– средняя.....	0,3
Срок службы данного катализатора – не менее 4 лет.	

Известен низкотемпературный катализатор фирмы ZeochemAG: Maxcel SDA – активированный оксид алюминия для процессов ниже точки росы.

В работе [14] предложено использовать для прямого окисления сероводорода при низких температурах ванадийоксидные катализаторы. Исследовано состояние ванадия в нанесенных катализаторах, содержащих 0,6–20,0 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Высокая активность катализаторов 4,5–6,0 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо 0,6–4,0 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на TiO<sub>2</sub> в реакции глубокого окисления отнесена к изолированным и слабоассоцииро-

ванным ионам ванадия, которые непосредственно связаны с носителем. При соотношении  $O_2/H_2S$ , равном 0,5:1,0, имеет место полное превращение  $H_2S$  с селективностью по сере 98–99 %. Оптимальные условия при низкотемпературном окислении сероводорода на ванадийсодержащих катализаторах: мольное соотношение  $O_2/H_2S > 2,4$ , температура в слое катализатора – 150–200 °С. На основе оксида ванадия разработаны высокоселективные регенерируемые композиции катализатор–адсорбент для сероочистки газов, содержащих до 2 % об.  $H_2S$  при низких температурах, обладающие высокой сероёмкостью (500–700 кг серы/м<sup>3</sup> катализатора) и обеспечивающие степень очистки газов с содержанием  $H_2S$  в отходящем газе не выше 0,01 % об.

### 3. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ДАВЛЕНИЯ, КИСЛОРОДА И НЕСТАЦИОНАРНОГО КАТАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

#### 3.1. Технологии серной кислоты с применением давления и кислорода

Применение повышенного давления на всех стадиях производства серной кислоты является наиболее перспективным направлением развития сернокислотной промышленности, так как при этом обеспечиваются следующие положительные факторы улучшения технологических показателей сернокислотных систем:

1. В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличивается выход  $\text{SO}_3$  при взаимодействии  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  на катализаторе (реакция в газовой фазе идет с уменьшением объема). Возрастает степень использования сырья, уменьшаются выбросы вредных веществ ( $\text{SO}_2$ ) в атмосферу. Может быть достигнута степень конверсии диоксида серы 99,95–99,99 %. Становится возможным создание практически безотходного производства серной кислоты.

2. Объемы перерабатываемого газа уменьшаются пропорционально давлению, что позволяет создавать мощные системы с малыми размерами аппаратов. Диаметры аппаратов системы мощностью 700–750 тыс. т/год при давлении 1,0–1,2 МПа не превышает 3,5–3,6 м (в обычной системе мощностью 450–500 тыс. т/год диаметр контактного аппарата равен 13 м, а абсорберов – 8,5 м).

3. Удельная металлоемкость системы снижается в 2,5–3,0 раза. Сокращается производственная площадь, занятая сернокислотной системой.

4. Все оборудование сернокислотной системы мощностью 700–750 тыс. т/год под давлением 1,0–1,2 МПа может быть полностью изготовлено, собрано и испытано на машиностроительных заводах и поставлено в собранном виде на строительную площадку для монтажа, что ускоряет и удешевляет монтаж системы. Габаритные размеры обычных сернокислотных систем значительно превышают до-

пустимые нормы транспортировки к месту монтажа. Такое оборудование перевозят в виде деталей-заготовок и собирают и сваривают на месте, при этом обеспечивать хорошее качество сборки, сварки и футеровки на стройплощадке труднее, чем при полном изготовлении всего аппарата на машиностроительном заводе. На сборку аппаратов из деталей-заготовок расходуется много дополнительного времени, что значительно удлиняет сроки монтажа системы. Капитальные ремонты крупногабаритных аппаратов требуют более длительного времени, чем требуется при ремонте или полной замене малогабаритного аппарата.

5. Аппараты сернокислотного производства, работающие под повышенным давлением, подлежат котлонадзору. К ним предъявляются требования повышенной прочности и герметичности. Их изготовление и испытания на заводе-изготовителе обеспечивают повышенную надежность работы отдельных аппаратов и всей сернокислотной системы. Улучшаются культура производства и условия работы обслуживающего персонала; резко снижается расход катализатора – в 6–7 раз по сравнению с обычной системой.

6. Увеличивается скорость горения серы, окисления диоксида серы, абсорбции триоксида серы, что позволяет применять для этих процессов новые интенсивные аппараты.

Важным преимуществом сернокислотных систем, работающих под повышенным давлением, является возможность получать непосредственно в производстве серной кислоты триоксид серы и высококонцентрированный олеум с содержанием до 65 % свободного  $SO_3$ , получение которых в настоящее время возможно лишь на специальных производствах олеума.

В 1970-е гг. опытно-промышленные и промышленные испытания различных вариантов сернокислотного производства под давлением проводились во Франции, Канаде, Японии, США и других зарубежных странах. В последнее время в ряде стран строятся промышленные сернокислотные системы под давлением.

В 1972 г. французские фирмы Krebs и Ugine-Kuhlmann на заводе в г. Пьер-Бенит (вблизи Леона) пустили в эксплуатацию разработанную ими первую промышленную систему на сере под давлением

0,55 МПа мощностью 575 т/сут (200 тыс. т/год) – процесс РСИК. Технологическая схема системы Ugine-Kuhlmann приведена на рис. 15.

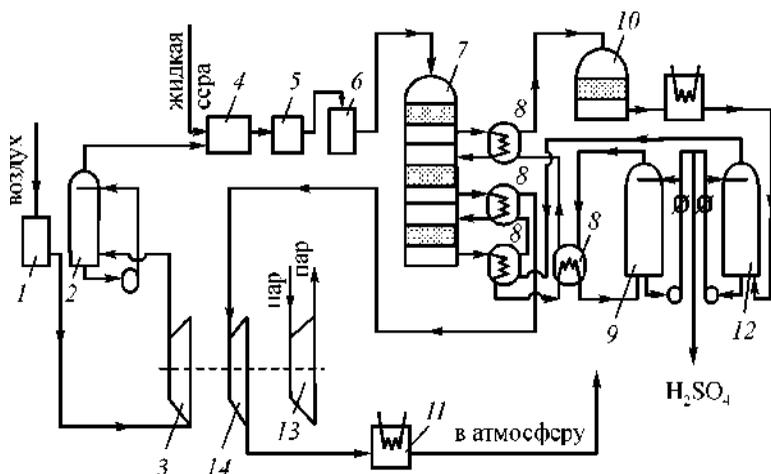


Рис. 15. Технологическая схема получения серной кислоты из серы с применением повышенного давления, разработанная фирмой «Южин-Кюльман» (Франция): 1 – воздушный фильтр; 2 – сушильная башня; 3 – компрессор; 4 – печь для сжигания серы; 5 – котел-утилизатор; 6 – газовый фильтр; 7 – контактный аппарат I ступени контактирования; 8 – теплообменники; 9 – промежуточный абсорбер; 10 – контактный аппарат II ступени; 11 – экономайзеры; 12 – конечный абсорбер; 13 – паровая турбина; 14 – газовая турбина

Воздух сжимается компрессором до 5,5 (0,55 МПа), проходит сушильную башню и поступает в печь, куда также подается расплавленная сера. В процессе сжигания серы образуется газ концентрацией 12 %  $\text{SO}_2$ . Из печи газ направляется в котел-утилизатор, проходит газовый фильтр и затем при температуре 430 °С направляется в контактный аппарат. На первой стадии конверсии в процессе ДК работают три слоя катализатора, на второй стадии – один. Необходимые температурные режимы в слоях поддерживаются при помощи соответствующих теплообменников. Общая степень конверсии на двух стадиях составляет 99,85–99,9 %.

Выходящий из конечного абсорбера газ при 80 °С проходит через два теплообменника, нагреваясь до 500 °С, а затем поступает на турбину для утилизации тепла. Выхлопной газ при 150 °С через трубу выбрасывается в атмосферу. Турбина находится на одном валу с компрессором и покрывает две трети энергии, требуемой для работы компрессора, а одну треть – паровая турбина.

Загрузка ванадиевого катализатора в контактный аппарат – 42 м<sup>3</sup> (70 л на 1 т суточной производительности, против 200 л в обычной системе), съем пара (440 °С, 4,0 МПа) – 0,975 т на 1 т выпускаемой кислоты, расход электроэнергии 55 кВт·ч/т. По данным фирмы, удельная металлоемкость системы уменьшена в 2,5 раза, занимаемая производственная площадь по сравнению с обычной системой – в 3,5 раза. Удельные капитальные вложения снижены на 25 %.

Оригинальное решение сернокислотной установки, работающей с применением повышенного давления, предложено фирмой «Кеметик интернациональ» (Канада). Согласно канадской схеме, число аппаратов, обеспечивающих функционирование сернокислотной установки, меньше и последовательность некоторых стадий процесса, а также расположение оборудования несколько иные, чем в обычном контактном способе получения серной кислоты. На рис. 16 приведена схема опытно-промышленной установки производительностью 250 т/сут (на сере), испытанной в Канаде.

Воздух, поступающий в систему для сжигания серы и окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>, проходит через фильтр и при помощи компрессора сжимается до давления 0,78 МПа. Сжатый воздух проходит две ступени осушки: грубую – в конденсаторе-охладителе (конденсат периодически выводится из этого аппарата) и тонкую – в сушильно-отдувочном агрегате. На его орошение из абсорбционного отделения поступает концентрированная серная кислота со значительным содержанием растворенного SO<sub>2</sub>. В качестве такого агрегата в системе применена обычная башня с насадкой, хотя и отмечается, что вместо нее могут быть использованы и аппараты других типов, включая скрубберы Вентури. Сушильно-отдувочный агрегат работает при температуре 40–70 °С под давлением 0,78 МПа, причем часть кислоты, минуя холодильник, поступает на орошение через боковой ввод аппарата, а другая часть после охлаждения в холодильнике подается на орошение сверху.

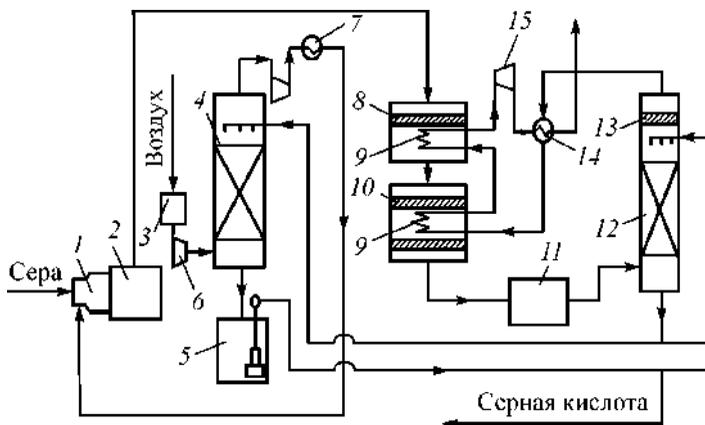


Рис. 16. Принципиальная схема сернокислотной установки производительностью 250 т/сут фирмы CIL (Канада): 1 – печь для сжигания серы; 2 – котел-утилизатор; 3 – воздушный фильтр; 4 – сушильная башня; 5 – сборник кислоты; 6 – компрессор; 7 – промежуточный холодильник в воздушном компрессоре; 8 – реактор с первым слоем катализатора; 9 – встроенные теплообменники контактного узла; 10 – реактор со вторым и третьим слоями катализатора; 11 – экономайзер; 12 – абсорбер; 13 – брызгоуловитель; 14 – выносной теплообменник; 15 – расширительная турбина для хвостовых газов

После тонкой осушки газовоздушная смесь поступает в брызгоуловитель, из него – на вторую ступень компрессора, где сжимается до давления 2,8 МПа, а затем направляется в печь, куда через форсуночное устройство впрыскивается жидкая сера. На выходе из печного агрегата концентрация  $\text{SO}_2$  в газе поддерживается 9 об. %, а температура – 400–430 °С.

Для отделения возможных механических примесей газ пропускается через газовый фильтр и поступает в 3-слойный контактный аппарат, где происходит конверсия  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (степень конверсии 99,7 %). Затем газ охлаждается до 200 °С в экономайзере и поступает в холодильник-конденсатор, где конденсируется 80 % содержащегося в нем  $\text{SO}_3$  и более 28 % оставшегося неокисленным  $\text{SO}_2$ . В абсорбере, орошаемом 97–98%-ной серной кислотой, из газа практически полностью удаляются  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

Сконденсированный  $\text{SO}_3$  добавляют полностью или частично к кислоте, циркулирующей в системе орошения абсорбера. Отбор готовой продукции осуществляется после прохождения ею специального устройства для снижения давления. Предусмотрена возможность вывода из системы жидкого  $\text{SO}_3$  (после холодильника-конденсатора). Для получения олеума изменяется режим работы холодильника-конденсатора (на орошение впрыскивается холодная серная кислота).

После абсорбера выхлопной газ нагревается в теплообменниках контактного аппарата, вступает в теплообмен с газами установки для сжигания серы, а затем расширяется в рекуперационной газовой турбине и сбрасывается в атмосферу. Газовая турбина покрывает 85 % мощности, требуемой для работы двух компрессоров, а остальные 15 % требуемой мощности – паровая турбина.

Содержание растворенного в орошающей кислоте  $\text{SO}_2$  повышается с 0,0008 % (на входе в абсорбер) до 0,008 % (на выходе из него). Абсорбер снабжен высокоэффективным осадителем тумана. Потери  $\text{SO}_2$  составляют 55,8 кг/сут, или 0,2 кг на 1 т производимой кислоты, что соответствует общей степени конверсии  $\text{SO}_2$  – 99,9 %.

Особенностью процесса производства серной кислоты под повышенным давлением, разработанного фирмой СІЛ, является ступенчатое изменение давления в сушильном (0,8 МПа) и абсорбционном (2,8 МПа) отделениях производства серной кислоты. Разность давлений в аппаратах используется для отдувки растворенного  $\text{SO}_2$  воздухом и в сушильном отделении. Процесс конверсии газа является одностадийным, однако применение повышенного давления существенно увеличивает эффективность использования серы в производстве серной кислоты.

Объединение циклов орошения сушильной башни и абсорбера и разница в давлениях в сушильной башне и абсорбере позволяют иметь всего один циркуляционный насос для их орошения.

Выход пара энергетических параметров в данной системе достигает 1,4 т на 1 т продукционной кислоты. Фирма считает, что капитальные вложения на создание данной системы на 20–25 % меньше соответствующих вложений на эквивалентную систему обычного типа ДК, а удельная металлоемкость снижается в 3,5–4,0 раза.

Все рассмотренные системы под давлением имеют значительно меньше выбросов  $\text{SO}_2$  с выхлопными газами и приближаются к практически безотходным или являются таковыми, что видно из табл. 5.

Таблица 5

Сравнительные показатели по выбросам  $\text{SO}_2$

Процесс	Концентрация $\text{SO}_2$ в выхлопных газах, %	Выбросы $\text{SO}_2$ на 1 т продукционной кислоты, кг
Одинарное контактирование	0,15–0,25	13–15
Двойное контактирование с промежуточной абсорбцией	0,03–0,05	2–3
Процесс под давлением Южин–Кюльман	0,015	0,6–1,2
Канадский процесс под давлением	0,003	0,2

В АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова» (НИУИФ) совместно с организациями-соисполнителями – Ленинградским технологическим институтом (ЛТИ) им. Ленсовета, Московским институтом химического машиностроения (МИХМ), Московским химико-технологическим институтом (МХТИ) им. Д.И. Менделеева, Харьковским политехническим институтом (ХПИ), Донецким политехническим институтом (ДПИ) и др. – на основе проведенных исследований всех процессов технологии серной кислоты и опытных работ разработаны эффективные сернокислотные системы на сере под повышенным давлением: прямоточная и циклическая с применением кислорода. Прямоточная система, разработанная НИУИФ – МИХМ (рис. 17), использует турбокомпрессорный агрегат ГТТ-12 азотно-кислотной системы АК-72.

Воздух в турбокомпрессорном агрегате сжимается в 2 ступенях до 1,2 МПа и направляется в печь для сжигания серы, куда через форсунки подается также расплавленная сера. Образовавшийся в результате горения обжиговый газ с содержанием 11–12 %  $\text{SO}_2$  проходит котел-утилизатор, где охлаждается до температуры 420–430 °С,

и направляется в контактный узел. Газ проходит последовательно 3 контактных аппарата (каждый с одним слоем катализатора) с установленными после них теплообменниками и направляется в промежуточный абсорбер, где образовавшийся триоксид серы поглощается с образованием серной кислоты. Затем газ нагревается в теплообменниках и поступает в контактный аппарат второй стадии контактирования. Конечная степень конверсии 99,92–99,95 %.

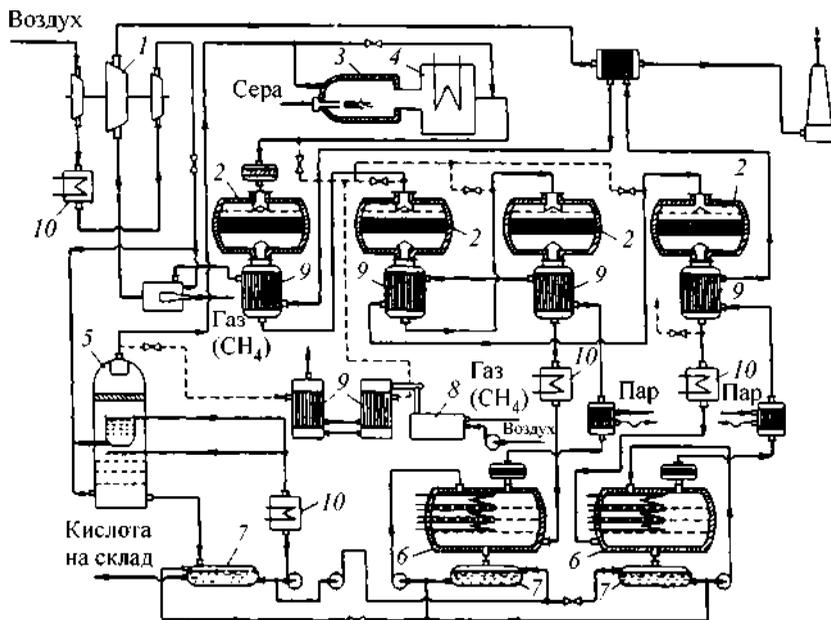


Рис. 17. Схема производства серной кислоты под давлением (прямоточная): 1 – турбокомпрессорный агрегат ГТТ-12; 2 – контактные аппараты; 3 – серная печь; 4 – котел-утилизатор; 5 – сушильная колонна; 6 – абсорберы; 7 – сборники серной кислоты; 8 – пусковой подогреватель; 9 – теплообменники; 10 – экономайзеры

Во втором абсорбере происходит поглощение  $\text{SO}_3$ , образовавшегося на второй стадии конверсии, после чего газ выбрасывается в атмосферу. Затем газ нагревается в теплообменниках контактного узла до  $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$  и поступает в топку, где сжигается природный газ в таком количестве, чтобы поднять температуру газа до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,

и направляется в турбину турбокомпрессорного агрегата ГТТ-12, где отдает свою энергию для работы компрессора. В этих условиях работа турбины полностью покрывает потребность в энергии компрессорной группы агрегата ГТТ-12.

Получается замкнутая энерготехнологическая система. Газ после турбины проходит теплообменник или экономайзер и выбрасывается через выхлопную трубу. При повышении давления растет растворимость диоксида серы в кислоте. Поэтому при абсорбции триоксида серы под давлением 1,1 МПа в абсорбере происходит также растворение в кислоте непрореагировавшего диоксида серы. При выводе продукционной кислоты из сушильной башни из нее воздухом выдувается растворенный в абсорбционной кислоте диоксид серы, за счет чего увеличивается общий процент конверсии. Выброс диоксида серы на 1 т продукционной кислоты составляет примерно 0,3 кг, т.е. система является практически безотходной. Выполненное Гипрохимом по исходным данным НИУИФ ТЭО на строительство сернокислотной системы под давлением по прямоточной схеме мощностью около 700 тыс. т/год (система НИУИФ – МИХМ) подтвердило технико-экономическую эффективность этой системы (табл. 6). Расчеты показали также, что в системе НИУИФ – МИХМ топливно-энергетические затраты на производство кислоты значительно ниже (на 36,5 %), чем в действующих современных сернокислотных системах на сере (проект и поставка ПНР), что видно из табл. 6.

Таблица 6

Основные технико-экономические показатели  
сернокислотных систем

Показатель	Система под давлением (прямоточная)	Система без давления (поставки ПНР)
Мощность, тыс. т/год	740	500
Капитальные вложения, %	122	100
В том числе:		
в основное производство	95	79
в общезаводское хозяйство	27	21

Окончание табл. 6

Показатель	Система под давлением (прямоточная)	Система без давления (поставки ПНР)
Удельные капитальные вложения, %:		
всего	79	100
в основное производство	77,3	79
Себестоимость, у. ед.	87	100
Численность трудящихся, чел.	80	107
Трудозатраты, чел.-ч/т	0,20	0,39
Приведенные затраты, %	92	100
Металлоемкость, кг/т:		
всего	5,014	8,603
в основное производство	2,83	6,418
Выбросы SO <sub>2</sub> в атмосферу, кг/т	0,3	1,97

Поскольку удельная металлоемкость основного производства системы НИУИФ – МИХМ значительно ниже (в 2,5 раза), чем в сравниваемой системе без давления, то также значительно ниже будут энергозатраты на создание этих систем и на единицу производственной мощности (1 т), что видно из табл. 7 и 8.

Таблица 7

Топливо-энергетические затраты на производство 1 т H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Показатель	Система под давлением, прямоточная (740 тыс. т/год)	Система без давления (поставки ПНР, 500 тыс. т/год)
Электроэнергия, кВт·ч (т у.т.)	14,2 (0,00497)	75 (0,02625)
Пар ( $P = 0,6$ МПа, $t = 158$ °С), Гкал	0,13 (0,02249)	0,15 (0,02595)
Пар ( $P = 1,5-1,7$ МПа, $t = 220$ °С), Гкал	0,011 (0,00019)	67,23 (0,02218)
Вода оборотная, м <sup>3</sup>	56,9(0,01877)	–
Вода химочищенная, м <sup>3</sup>	1,22 (0,000512)	1,1 (0,000462)

Окончание табл. 7

Показатель	Система под давлением, прямоточная (740 тыс. т/год)	Система без давления (поставки ПНР, 500 тыс. т/год)
Топливо, природный газ ( $Q = 8480$ ккал/м <sup>3</sup> ), Гкал	0,195 (0,0279)	0,014 (0,002)
Сжатый воздух ( $P = 0,6 \dots 0,8$ МПа), м <sup>3</sup>	2,2 (0,00007)	2,2 (0,00007)
Сера (топливо), т	0,332 (0,105)	0,335 (0,1061)
Итого, т у.т.	0,1799	0,1830
Вторичные энергоресурсы – пар ( $P = 4$ МПа, $t = 440$ °С), Гкал (т у.т.)	0,796 (0,1377)	0,68 (0,1176)

Таблица 8

Энергозатраты на создание сернокислотных систем, т у.т.

Показатель	Система под давлением, 740 тыс. т/год		Система без давления, 500 тыс. т/год	
	на создание системы	на единицу мощности	на создание системы	на единицу мощности
Изготовление металла	2935,2	0,003968	4327,6	0,008655
Изготовление футеровочных материалов	436,6	0,00059	1280,0	0,00256
Изготовление аппаратов	1834,9	0,002479	2973,9	0,005947
И т о г о	5206,7	0,007037	8581,5	0,01716

Максимальные резервы интенсификации открываются при реализации циркуляционных схем производства серной кислоты под давлением с применением кислорода. В циркуляционной системе комплексно используются все факторы повышения интенсивности и приближения к безотходной технологии: концентрированные газы, оптимальные температуры, активные и устойчивые в работе катализаторы, повышенное давление, интенсивные аппараты с кипящим слоем и с пенным слоем и, наконец, наиболее прогрессивная схема с рециклом по газу, обеспечивающая энергетически и экологически совершенное производство.

В случае сжигания серы в кислороде при любых концентрациях  $\text{SO}_2$ , вплоть до 60 %, можно сохранить постоянное (необходимое) соотношение  $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ . Применение изотермических реакторов кипящего слоя способствует проведению процесса при температуре, приближающейся к оптимальной, с полным использованием внутренней поверхности катализатора и достижению высокой степени превращения за один цикл. При этом рецикл по газу позволяет создать практически безотходное производство. Становится возможным уменьшение числа слоев в контактном аппарате до одного, числа ступеней контактирования и абсорбции – до одной. Полностью исключаются из системы промежуточные теплообменники.

При сочетании перечисленных преимуществ циркуляционных схем с известными достоинствами реакторов кипящего слоя (КС) для переработки высококонцентрированных газов под давлением стало возможным создание высокоинтенсивной сернокислотной системы большой единичной мощности с высокими технологическими, энергетическими и экономическими показателями. Для производства высококонцентрированного диоксида серы сжиганием серы в кислороде разработан принципиально новый способ, предусматривающий газификацию серы в барботажном слое и последующее сжигание паров серы в кипящем слое инертного материала, охлаждаемом при помощи теплообменной насадки. Разработанная НИУИФ совместно с ЛТИ им. Ленсовета технологическая схема циркуляционной сернокислотной системы, предусматривающая проведение технологического процесса по замкнутому циклу под давлением с применением технического кислорода, представлена на рис. 18.

Газификацию серы проводят при температуре 600–700 °С и давлении 1,5 МПа в испарителе, куда подается кислород (5–7 % от общего расхода его в системе). Пары серы сжигают в печи с кипящим слоем инертного зернистого материала при 700–800 °С. Сюда же подают и весь кислород, необходимый для образования диоксида серы, а впоследствии – и триоксида серы. Общий избыток кислорода составляет 0,5–2,0 % от стехиометрического. Температура в печи поддерживается в результате размещения в кипящем слое теплообменных элементов котла-утилизатора.

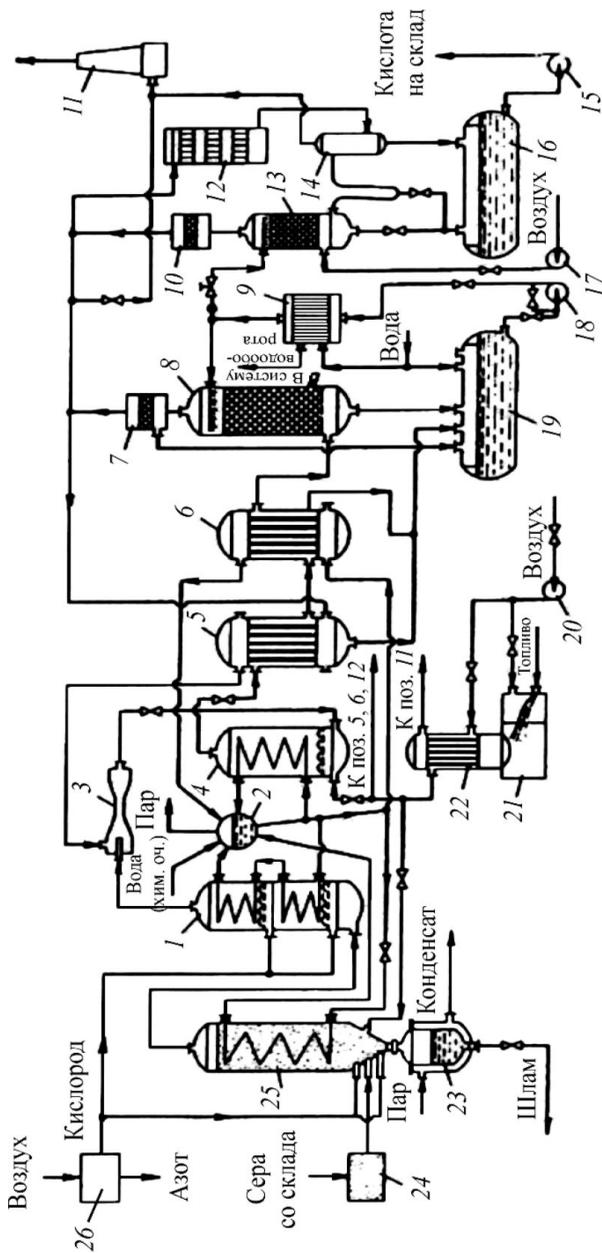


Рис. 18. Схема производства серной кислоты из серы под давлением 1,5–1,0 МПа (по циклической схеме и с использованием кислорода): 1 – печь дожига серы; 2 – котел-утилизатор; 3 – инжектор; 4 – контактный аппарат КС; 5 – теплообменник; 6 – экономайзер; 7, 10 – туманобразуловители; 8 – абсорбер; 9 – холодильный аппарат; 11 – труба; 12 – контактный аппарат очистки; 13 – десорбер; 14 – абсорбер (конечный); 15, 18 – насосы кислотные; 16, 19 – сборники кислоты; 17, 20 – воздухоподогреватели; 21 – толка подогревателя; 22 – подогреватель пусковой; 23 – шламонакопитель; 24 – плавилка серы; 25 – испаритель-окислитель серы; 26 – воздухо разделятельная установка

Газовая смесь, содержащая 65–66 %  $\text{SO}_2$ , поступает в циркуляционный контур, включающий теплообменник, однополочный контактный аппарат КС-7 и пенный абсорбер, которые работают под давлением 1,0 МПа. Циркуляцию газовой смеси осуществляют при помощи инжектора, использующего энергию газовой смеси, выходящей из печи. Теплообменные насадки, расположенные в аппаратах, выполняют функции пароперегревателя и испарителя котла-утилизатора.

В контактном аппарате КС при 1,0 МПа, 500–550 °С степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  составляет 92–95 %. Из контактного аппарата газовая смесь, пройдя теплообменник, поступает в абсорбер, где улавливается  $\text{SO}_3$ . Затем газовая смесь, содержащая  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , засасывается инжектором и возвращается в цикл. Около 0,5 % газовой смеси для исключения накопления инертнов направляется в малогабаритную установку очистки хвостовых газов, состоящую из контактного аппарата и абсорбера, после чего выбрасывается в атмосферу. Кроме того, в установку очистки поступает газ из десорбера, где производится отдувка воздухом диоксида серы, растворенного в продукционной кислоте.

Степень использования диоксида серы в системе составляет 99,995–99,999 %, выбросы диоксида серы не превышают 0,02–0,03 кг на 1 т 100%-ной кислоты (моногидрата), т.е. система является практически безотходной. Система энергетически совершенна. Практически полное использование тепла реакции обеспечивает производство 1,25–1,3 т пара на 1 т моногидрата.

Удельная загрузка катализатора составляет около 4,5 кг на 1 т моногидрата суточной выработки. Диаметр всех аппаратов циркуляционной системы мощностью 700 тыс. т/год близок к 3,5 м, т.е. они все транспортабельны по железной дороге, что позволяет полностью их изготавливать на машиностроительных заводах и поставлять на строительные площадки.

Рассмотренные эффективные безотходные сернокислотные системы, работающие под повышенным давлением, являются перспективным этапом технического прогресса сернокислотного производства.

### 3.2. Теоретические основы нестационарного катализа

*Нестационарный катализ.* Активность и селективность реакции является следствием состояния катализатора, которое формируется под воздействием реакционной среды.

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в последние десятилетия, показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических процессов. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии [15].

В нестационарном режиме можно так периодически изменять входные параметры или таким образом активизировать катализатор, чтобы в целом повысить эффективность процесса. Например, при обратимом экзотермическом процессе в реакторе с неподвижным слоем катализатора температура монотонно возрастает с ростом степени превращения исходных реагентов. Однако оптимальный с точки зрения скорости процесса режим требует понижения температуры с увеличением степени превращения.

В искусственно создаваемых нестационарных условиях возможна такая организация процесса, при которой температура будет понижаться с ростом степени превращения, что позволит приблизиться к оптимальным условиям в одном слое катализатора.

Нестационарное состояние катализатора может поддерживаться:

- 1) периодическим изменением концентраций реагентов и/или газового потока на входе в неподвижный слой катализатора;
- 2) перемещением катализатора в поле изменяющейся концентрации реагентов или температуры (пространственное регулирование).

К второму способу относится проведение процессов в двухзонном циркулирующем псевдооживленном слое или в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора между реакторами.

В этом случае сам процесс протекает стационарно, т.е. входные и выходные характеристики реактора не меняются во времени, но катализатор находится в нестационарном состоянии.

Пространственное регулирование позволяет разделить протекающие каталитической реакции на отдельные стадии, например, стадию окисления и стадию восстановления. Это представляет особый интерес для катализаторов на основе оксидов металлов, которые в своем большинстве имеют нестехиометрический состав. Отношение металла к кислороду у них зависит от температуры и состава окружающей среды. Поэтому существует зависимость между реакционными условиями – так называемой реакционной средой и степенью окисления катализатора и, как следствие, состоянием катализатора, влияющим на его активность и селективность [15].

Реакционная среда воздействует на состояние катализатора, изменяя его химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства.

***Воздействие реакционной среды на катализатор.*** На рис. 19 показаны изменения состава ванадиевого катализатора при окислении диоксида серы в зависимости от состава реакционной смеси (содержания  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ) и температуры. На рис. 20 приведено изменение состава этого катализатора во времени.

Сравнение кривых 3 и 4 (см. рис. 19) показывает, что при увеличении содержания в газе  $\text{SO}_2$  и снижении температуры увеличивается общая степень восстановления ванадия. Однако эти изменения могут быть обратимыми.

Наряду с этим при длительном воздействии богатой  $\text{SO}_2$  реакционной смеси и низкой температуры в катализаторе появляется неактивный четырехвалентный ванадий в виде кристаллической фазы. Увеличение содержания в катализаторе ванадия в такой форме приводит к снижению каталитической активности (см. кривые 2, 3 рис. 19 и кривую 1 рис. 20).

На рис. 20 видно также, что практически сразу после снижения температуры содержание четырехвалентного ванадия в активной форме увеличивается примерно в два раза и далее изменяется незначительно. В то же время содержание восстановленного ванадия в не-

активной форме со временем медленно растет до некоторого стационарного значения. По-видимому, четырехвалентный ванадий в активной форме, непосредственно участвуя в каталитическом процессе, при низкой температуре может переходить в неактивную форму.

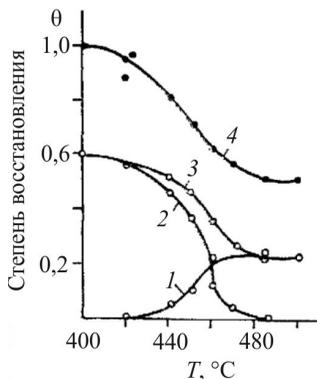


Рис. 19. Зависимость степени восстановления ванадиевых катализаторов от состава и температуры:  $\theta$  – отношение содержания четырехвалентного ванадия в активной форме (1), неактивной (2) и общее (3, 4) к общему содержанию ванадия в катализаторе. Химический состав катализатора: отношение  $K/V = 2,5$ ; носитель – силикагель; содержание  $V_2O_5$  8 вес. %. Состав газа, %: 1–3 – 0,3–04  $SO_2$ ; 7,4–7,5  $SO_3$ ; 7,7  $O_2$ ; 84,5  $N_2$ ; 4 – 2,6  $SO_2$ ; 5,2  $SO_3$ ; 8,4  $O_2$ ; 83,8  $N_2$

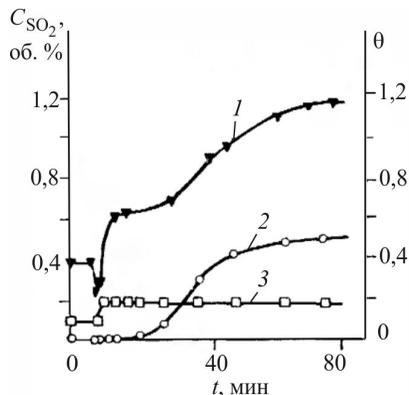


Рис. 20. Изменение во времени концентрации диоксида серы  $C_{SO_2}$  на выходе из экспериментального реактора перемешивания (1) и доля четырехвалентного ванадия  $\theta$  в неактивной (2) и активной (3) формах от общего количества ванадия, участвующего в катализе после скачкообразного изменения температуры от 485 до 420 °C в момент времени  $t = 0$  для катализатора с отношением  $K/V = 3$  и 7 вес. %  $V_2O_5$ . Исходная реакционная смесь:  $SO$  (4 %) и  $O_2$  (10 %) в гелии. Условное время контакта в реакторе 0,2 мин

Воздействие реакционной смеси на свойства катализатора должно учитываться в кинетических зависимостях реакций гетерогенного катализа. Чаще всего при выводе кинетических уравнений предполагается неизменность твердого катализатора и независимость

его свойств от состава реакционной смеси и ее воздействия на катализатор. В действительности же под воздействием реакционной среды часто изменяется химический состав катализатора, что может приводить к фазовому превращению активного компонента, изменению объемного состава катализатора в приповерхностном слое [15].

При изменении состава и температуры реакционной смеси скорость реакции меняется также и в результате изменения свойств катализатора, и эту сложную зависимость необходимо учитывать при описании кинетики процесса.

**Время и характер установления стационарного состояния катализатора.** Важным фактором при осуществлении реакций гетерогенного катализа является время и характер приближения состояния катализатора к стационарному. Это время  $M_k$  или иначе время переходного режима (время релаксации) следует оценивать в сравнении с длительностью каталитического процесса  $M_p$  (т.е. со временем воздействия реакционной среды на катализатор). Для процессов, протекающих при изменяющихся параметрах газовой фазы, целесообразно ввести понятие масштаба изменения состояния газовой фазы  $M_r$ . Если это изменение периодическое, то  $M_r$  – длительность периода. В большинстве случаев  $M_p \gg M_r$ .

В результате изменения значений параметров реакционной среды нестационарными могут оказаться концентрации промежуточных соединений каталитического цикла и состояния приповерхностного слоя катализатора. Поверхностные концентрации изменяются со скоростью, близкой по порядку к скорости реакции.

Для достаточно быстрых реакций масштаб времени изменения поверхностных концентраций  $10^{-1}–10^{-2}$  с ( $M_f$ ).

Изменение свойств катализатора, связанное с изменением строения поверхности и состава приповерхностного слоя, включает стадии, отличные от основных стадий каталитической реакции. Поэтому в большинстве случаев приближение к стационарному состоянию происходит намного медленнее, чем протекает реакция ( $M_k > M_f$ ).  $M_f$  – характерное время установления свойств катализатора.

В зависимости от характера изменения состояния катализатора и внешних условий каталитический процесс может протекать стационарно, нестационарно и квазистационарно.

Наблюдаемые скорости химического превращения  $W$  в нестационарном режиме зависят от температуры и мгновенных (для определенного времени) концентраций всех участников реакции (в том числе промежуточных соединений на поверхности катализатора).

В стационарных условиях скорости образования и расщедования индивидуальных газообразных веществ равны между собой. В нестационарном режиме эти скорости могут оказаться различными. Это связано в первую очередь с воздействием реакционной среды на катализатор.

Масштабы времени переходных процессов для ряда каталитических процессов определены экспериментально [15].

Учет масштаба времени переходных процессов позволяет более точно описать кинетику нестационарного каталитического процесса.

**Методы создания нестационарного состояния катализатора.** Поддержание нестационарного состояния катализатора достигается изменением параметров реакционной среды – состава, температуры, давления, объемной скорости. При колебаниях этих параметров могут возникнуть два типа состояний:

- 1) нестационарные концентрации промежуточных соединений;
- 2) нестационарные состояния приповерхностного слоя катализатора.

В первом случае в нестационарном режиме возможно увеличение эффективности из-за того, что при образовании промежуточных соединений колебательный режим может позволить регулировать их концентрацию, а следовательно, производительность и селективность.

Во втором случае увеличение эффективности процесса возможно за счет создания оптимального нестационарного состояния катализатора [15]. Нестационарного состояния катализатора можно достичь, периодически изменяя состав, температуру, давление, направление движения газа через слой катализатора (реверс) и объемную скорость реакционной среды.

В работе [15] приведены результаты изучения влияния вынужденных колебаний концентраций на входе в реактор, где протекал процесс окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе. Ми-

нимальное соотношение  $\text{SO}_2:\text{O}_2=0,2$ , максимальное – 1. Была получена экстремальная зависимость средней скорости реакции от величины периода, максимум приходился на  $t = 4...5$  ч и  $\text{SO}_2:\text{O}_2 = 0,3...0,4$ . Температура смеси на входе в реактор составляла  $405^\circ\text{C}$ . Опыты проводились при малых степенях превращения вдали от равновесных режимов. Оценки скорости процессов, протекающих в этой системе, показали, что характерные времена протекания переходных режимов в каталитическом цикле значительно меньше длительности периодов, при которых наблюдалось заметное увеличение скорости химического превращения (в области низких температур значительная часть ванадия находится в неактивной четырехвалентной форме).

Также проведены исследования по изучению влияния циклических изменений состава исходной смеси на процесс окисления  $\text{SO}_2$  в неподвижном слое катализатора. Исследование было проведено в двухслойном каталитическом реакторе. На первый слой ванадиевого катализатора подавалась реакционная смесь, полученная после смешения  $\text{SO}_2$  и воздуха. Концентрация  $\text{SO}_2$  составляла 12,4 %. Этот слой использовался для предварительного превращения примерно 90 % исходного  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  и работал стационарно. Состав смеси, поступающей во второй слой, циклически изменялся: в течение 13 мин подавался чистый воздух, а затем в течение этого же времени подавалась смесь, выходящая из первого слоя. Температура на входе во второй слой в течение всего периода оставалась неизменной и равной  $406^\circ\text{C}$ . Было показано, что в стационарных условиях степень превращения на выходе из второго слоя равна 95,7 %, а в циклическом режиме она достигла 98,7 %. Эта величина значительно превышает равновесную степень превращения в экспериментальных условиях, рассчитанных на средние значения по температуре и составу. Полученные результаты объясняются тем, что наличие значительного количества растворенного  $\text{SO}_3$  на катализаторе сдвигает равновесие стационарно проводимой реакции в неблагоприятную сторону. После продувания воздухом или азотом  $\text{SO}_3$  десорбируется. Кроме того, такая продувка способствует переводу четырехвалентного ванадия в его пятиокись. Стоит отметить, что влияние продувки

слоя воздухом при 406 °С ощущалось в течение 24 ч (за этот период практически заканчивалось приближение состояния катализатора к стационарному) [15].

Таким образом, управление скоростью и селективностью реакции заключается в пространственном или временном регулировании нестационарного состояния катализатора с целью его поддержания в более активном/селективном состоянии. Однако работы, посвященные анализу кинетических моделей и направленные на выявление факторов, влияющих на формирование высокоселективного/активного состояния катализатора, крайне немногочисленны, что связано, по-видимому, с отсутствием нестационарных кинетических моделей реакций.

## 4. РАЗРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

### 4.1. Платиновые катализаторы

В процессе окисления сернистого ангидрида кислородом воздуха платина является наиболее активным компонентом катализаторов (табл. 9) [13]. Однако она обладает рядом недостатков, таких как высокая стоимость, легкая отравляемость контактными ядами.

Таблица 9

Каталитическая активность оксидов некоторых металлов и металлической платины в реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$

Показатель	Катализатор							
	Pt	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_2$	CuO	$\text{MoO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$
Максимальное превращение $\text{SO}_2$ в $\text{SO}_3$ , %	99,5	90	81	69,5	62,5	58,7	47	22
Температура, отвечающая максимуму превращения $\text{SO}_2$ в $\text{SO}_3$ , °C	425	512	580	625	670	700	700	700

При разработке платиновых катализаторов важной задачей является снижение расхода дорогостоящей платины за счет повышения ее дисперсности, а следовательно, ее каталитической активности. Повышение дисперсности и активности нанесенной платины, а также ее устойчивости к воздействию контактных ядов достигается применением носителей с оптимальной текстурой, введением активаторов и использованием оптимальных способов приготовления. Существенное значение при синтезе катализаторов имеет оптимизация геометрических форм, обеспечивающая малое диффузионное торможение, а следовательно, высокую степень использования активных фаз, низкое

гидравлическое сопротивление в слое катализатора и позволяющее увеличивать расходы перерабатываемых газов. Помимо всего прочего, носитель катализатора должен быть устойчив к сульфатации.

При решении перечисленных задач при разработке платиновых катализаторов используют различные технологические приемы.

Из патентно-технической литературы известно предложение о синтезе катализатора очистки газов (Заявка ПНР № 256971, МКП В 01 J 21/00, С 01 В, 1987) на активном оксиде алюминия в виде шариков (рис. 21). С целью повышения устойчивости носителя к сульфатированию, которое снижает активность катализатора при проведении очистки отходящих газов от диоксида серы окислением до триоксида, предложено модифицировать поверхность оксида алюминия сульфатом магния путем пропитки водными растворами последующей сушкой и прокалкой при 400–500 °С. Получаемый при этом носитель обрабатывают 0,03%-ным раствором хлорида платины (IV) и прокалывают в течение 4 ч при 450–550 °С. Недостатками катализатора являются невысокая термическая устойчивость и высокое гидравлическое сопротивление слоя гранул шариковой формы.



Рис. 21. Платиновый катализатор на активном оксиде алюминия в виде шариков

Для оптимизации геометрической формы и увеличения дисперсности наносимой платины предложено в качестве носителя использовать многоканальные керамические или металлические блоки, которые имеют хорошие прочностные и аэродинамические свойства, но невысокую удельную поверхность. Для увеличения удельной поверхности на стенки каналов наносят дополнительный слой высокодисперсных материа-

лов (оксидов алюминия, кремния, циркония и т.д.) иногда в сочетании со стабилизирующими и диспергирующими добавками и на эту подложку наносят активные соединения платины. В патенте США № 5175136, МКП<sup>4</sup> В 01 J 21/06 (1992) дано описание платинового

катализатора конверсии диоксида серы в триоксид на основе многоканального керамического носителя. На стенки носителя наносят слой высокодисперсного материала, например, кремнезема, устойчивого к действию серной кислоты и промоторов – соединений циркония, гафния, титана, и только потом наносят активную фазу. Платину наносят из растворов, содержащих ионы  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

Недостатком катализатора является сложный многостадийный способ получения как самих блоков, так и наносимых на них диспергирующих или промотирующих компонентов. Кроме этого, стабильность таких катализаторов не велика, вследствие недостаточно прочного их сцепления компонентов с поверхностью многоканального блока.

В работе [16] представлены исследования, связанные с разработкой стекловолкнистых катализаторов (СВК) на основе платины с активаторами. При этом эффективно решаются задачи получения высокоактивных, стабильных катализаторов для окисления диоксида серы с оптимальными прочностными и аэродинамическими свойствами.

Наиболее близким к катализатору, предложенному в этой работе, является катализатор для окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (Патент РФ № 2069584, МПК<sup>6</sup> В 01 J 23/38, 23/70, 1996), носитель которого получен из оксидов кремния и/или алюминия в виде нитей, волокон, из которых изготовлены тканые и нетканые материалы. Перед нанесением активного металла в объем волокон вводят легирующие добавки металлов, выбранных из группы: Pd, Rh, Ir, Ag, Au, Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Pb, Cu в количестве 0,001–1,0 % от массы носителя. Это позволяет увеличить прочность самих волокон, а также прочность сцепления нанесенной фазы каталитически активного металла и его оксида с поверхностью носителя, и уменьшить унос активного компонента и механическое разрушение катализатора в процессе эксплуатации.

Недостатками такого катализатора являются недостаточные активность и устойчивость катализатора к отравляющему действию ядов, а также склонность к спеканию (укрупнению) активной фазы, наносимой на внешнюю поверхность волокон.

В целом с учетом вышеперечисленных недостатков поставленная в работе задача заключается в разработке катализатора для окис-

ления диоксида серы в триоксид серы, обладающего высокой термостабильностью, т.е. высокой активностью как при низких, так и при высоких температурах ведения реакции, высокой стойкостью к отравляющим ядам в сочетании с хорошими прочностными и аэродинамическими свойствами.

Разработаны физико-химические основы и технология синтеза катализатора, содержащего активный компонент – металл платиновой группы и/или оксид в количестве 0,005–1,0 % мас. (в пересчете на металл) на носителе – оксиде кремния и/или оксиде алюминия в форме тканых и нетканых материалов, изготовленных из стекловолокон. Катализатор дополнительно содержит промотор, представляющий собой один компонент или смесь компонентов из группы элементов, включающей натрий, калий, рубидий, цезий, кальций, магний, барий, бор, титан, цирконий, ванадий и/или их оксиды в количестве 0,005–9,0 % мас. (в пересчете на металл). Промотор способствует распределению активного компонента не только на наружной поверхности, но и в приповерхностных слоях стекловолокон. Это ограничивает подвижность частиц активной фазы, в том числе и при повышении температуры и обуславливает высокую дисперсность и активность наносимых активных фаз. Использование дополнительного промотора защищает активный компонент от действия отравляющих веществ, а следовательно, повышает устойчивость катализатора к действию высокой температуры и отравлению.

Введение промотирующего компонента в катализатор возможно как на стадии приготовления носителя одновременно с введением активного компонента, так и после нанесения активного компонента.

Удельная поверхность носителя варьируется от 0,1 до 200 м<sup>2</sup>/г.

Количество и состав промотирующих добавок может изменяться при необходимости увеличения интенсивности использования катализатора (повышения концентрации диоксида серы в перерабатываемом газе, увеличения объемного расхода газа, пропускаемого через слой катализатора, уменьшения количества катализатора при неизменном расходе газа).

Основные физико-химические причины, обеспечивающие улучшение параметров проведения процесса окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>:

а) вводимый в стекловолокнистый носитель промотор обуславливает высокую активность и термостабильность катализатору даже при малых содержаниях активного компонента;

б) малый размер элементарного волокна (1–20 мкм) в стекловолокнистом носителе предлагаемого катализатора обеспечивает высокую степень использования активного компонента, а следовательно, и высокую скорость химической реакции за счет снижения диффузионных затруднений.

Наличие промотирующих добавок, как уже отмечалось, способствует не только повышению активности катализатора, но увеличивает устойчивость активного компонента к высокотемпературному спеканию и действию каталитических ядов.

Геометрические параметры и структура катализаторов на основе тканых и нетканых стекловолокнистых материалов обеспечивают малое гидравлическое сопротивление в слое. Равномерное распределение газового потока по сечению слоя исключает характерные для высокоэкзотермичной реакции окисления диоксида серы локальные перегревы.

#### 4.2. Углеродные катализаторы

Из практики исследований и разработки новых катализаторов известны катализаторы окисления диоксида серы на основе активированных углей, разновидности которых приведены на рис. 22.



Рис. 22. Разновидности углеродных катализаторов

Достоинствами таких катализаторов являются: низкое значение минимальной рабочей температуры (порядка 120–150 °С), относительно высокая активность, а также устойчивость работы при невысоких концентрациях SO<sub>2</sub> и способность работать во влажных потоках.

Для окисления диоксида серы теоретически могут использоваться традиционные недорогие марки гранулированных активированных углей. Однако в пористой структуре таких углей велика доля микро- и мезопор (1–10 нм). В этих порах возможна конденсация серной кислоты, вследствие высокого капиллярного давления. По этой причине в газообразных продуктах реакции фактически отсутствует SO<sub>3</sub>, а катализатор быстро теряет активность из-за блокировки пор. Помимо этого, традиционные активированные угли имеют невысокую механическую прочность.

Эти недостатки могут быть устранены за счет использования специфических марок активированного пироуглерода, характеризующегося высокой долей макропор (>10–30 нм) и практически полным отсутствием микро- и мезопор. Примером такого углеродного материала является разработанный в Институте катализа Сибирского отделения РАН пористый композитный материал «Сибунит», сочетающий в себе свойства графита и активированного угля.

Этот материал изготавливается в виде гранул диаметром 1–3 мм, имеет удельную поверхность 200–350 м<sup>2</sup>/г и средний размер пор 20–50 нм.

Однако такие материалы отличаются более высокой стоимостью и производятся в ограниченном количестве (менее 100 т в год).

#### **4.3. Ванадиевые катализаторы**

Последние 75–80 лет в производстве серной кислоты используются только катализаторы, активный компонент которых обязательно содержит пентоксид ванадия [16]. Ванадиевый катализатор (ванадиевая контактная масса) значительно дешевле платиновых катализаторов и более стоек по отношению к ядам, содержащимся в технологических газах и отравляющим контактную массу. Катализаторы различаются типом носителя (природный диатомит или ис-

кусственный кремнеземистый носитель), составом активного компонента, в который кроме пентоксида ванадия могут входить соединения калия, натрия, цезия, а также формой и размерами гранул.

Как правило, эти катализаторы представляют собой композицию следующего состава:

1) собственно каталитически активное вещество – пятиокись ванадия ( $V_2O_5$ ), с концентрацией в среднем – 6–9 %;

2) активаторы – вещества повышающие активность  $V_2O_5$ , например соединения калия, натрия, цезия, рубидия, бария и др.;

3) гранулированные пористые носители природного или искусственного происхождения, создающие структурную основу катализатора, например: кремнезем, диатомит, гипс, силикагель и пр.

В СССР первым промышленным ванадийсодержащим катализатором для окисления сернистого ангидрида в серный стал катализатор БАВ – контактная масса, названная так по начальным буквам элементов, входящих в ее состав: барий, алюминий, ванадий. Примерный его состав следующий:  $V_2O_5+K_2SO_4+BaSO_4+Al_2(SO_4)_3+$  +кремнезем. Одним из минусов катализатора БАВ было то, что он изготовлялся как полупродукт. Работающий катализатор получался лишь после обработки его низкоконцентрированным диоксидом серы. Эту обработку осуществляли на заводах непосредственно в промышленном контактном аппарате. Поскольку этот процесс сопровождается значительным выделением тепла, то насыщение проводили слабым сернистым газом (<0,5 %  $SO_2$ ), чтобы избежать перегрева катализатора, приводящего к спеканию контактной массы и потере ею активности.

Недостатки стали основанием для разработки катализатора нового поколения, а именно катализатора СВД (сульфованадиодиатомитовый) состава:  $V_2O_5+K_2S_2O_7$ +диатомит+гипс. Катализатор СВД не требовал предварительного насыщения сернистым газом, обладал высокой механической прочностью и термически более устойчив. Стоимость его ниже, а технология изготовления проще, чем у БАВ. Однако активность СВД, при содержании в диатомите более 3,5 %  $Al_2O_3$ , может быть ниже активности БАВ (на 6–8 %). При одинаковых условиях эксплуатации это может приводить к несколько боль-

шей загрузке в реактор (по массе) катализатора СВД, чем БАВ. Активность катализатора СВД в значительной мере определяется качеством природного диатомита, которое зависит от места его добычи (залегания).

Были разработаны и различные модификации СВД, например, катализатор СВНТ (сульфованадиевый низкотемпературный), отличающийся повышенной активностью при низких температурах (до 460 °С) и изготавливаемый в условиях насыщения SO<sub>2</sub>, а также катализатор ТС (термостабильный), предназначенный для переработки газов повышенной концентрации (10–11 % SO<sub>2</sub>) и более устойчивый к термической деактивации.

Ванадиевые катализаторы ИК-2 (Института катализа) по сравнению с БАВ и СВД обладают более высокой активностью (ИК-1) и температурной устойчивостью (диапазон эффективной работы ИК-2 470–670 °С). Использование в качестве носителя осажденного силикагеля позволило получать по отличающиеся между собой технологическими схемами катализаторы СВС (сульфованадат на силикагеле) и ИК-1-4. Применение этих катализаторов дает возможность при концентрации SO<sub>2</sub> в перерабатываемом газе 8–9 % снизить температуру на входе в первый слой катализатора до 405–410 °С. Совершенствование технологии серной кислоты потребовало создания ванадиевых катализаторов для проведения модифицированных процессов окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>. Так, для работы контактного аппарата с кипящим слоем катализатора был разработан износоустойчивый термостойкий катализатор КС на сферическом алюмосиликатном носителе для работы. Для переработки газов с повышенной концентрацией SO<sub>2</sub> и под давлением были созданы ванадиевые катализаторы, обладающие повышенными прочностью и термостабильностью, пониженными температурой зажигания и гидравлическим сопротивлением.

В настоящее время в нашей стране выпускаются три типа сернокислотных катализаторов: ИК-1-6, СВД и СВС, каждый из которых имеет несколько модификаций (табл. 10).

Подобные катализаторы предлагают и иностранные производители: 04-110, 04-111, 04-115 химического концерна BASF (Германия); VK-38, VK-48, VK-59, VK-69 компании по производству ката-

лизаторов Haldor Topsoe (Дания); CS-110, CS-210, LP-110, LP-120 транснациональной корпорации Monsanto Environmental Chemical Systems (MECS, США); SaintGobain (Франция); Kemira (Финляндия) и др.

Таблица 10

Основные характеристики ванадиевых катализаторов, производимых в России

Производитель	Наименование	Активность (%) при температуре		Содержание, % мас.		Доп. промотор	Рабочий диапазон температур, °С	Форма и внешний диаметр зерна, мм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
		420 °С	485 °С	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O				
ЗАО «Самарский завод катализаторов»	ИК-1-6М (НТ)	52	84	7,5	12-14	–	400-600	Гранула Ø 5-6	0,65±0,1
	ИК-1-6М (ВТ)	45	85	7,5		–	415-630		
	ИК-1-6М (Ц)	56	87	7,5		Цезий	360-500	Трубка Ø 6-10	
	СВД (НК)	–	84	7,5	–	415-630	Блок Ø 25		
	СВД (НКЦ)	50	84	7,5	Цезий	380-500			
	СВНТ (НК)	40	83	7,5	–	400-610			
ООО «Шелковский катализаторный завод»	СВД (КД)	–	83	6,5	9-10	–	420-620	Гранула Ø 5-6,5	0,7±0,1
	СВД (К-Д, К)	50	85	6,5		Цезий	360-620		
	СВНТ	35	83	6,5		–	390-620	Трубка Ø 8, 10, 20, 30	
	ИКА-1-6	35	83	6,5		–	390-620		
ООО НВЦ «Катализ»	СВС	47	82	7,8	13,6	–	–	Кольца Ø 8	0,6

#### 4.4. Катализаторы фирмы Haldor Topsoe (Дания)

Важным элементом процесса WSA являются запатентованные катализаторы Topsoe серии VK-WSA, используемые для превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> [4]. Катализаторы VK-WSA были разработаны Topsoe специально для конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> в присутствии водяного пара (рис. 23). В течение десятилетий Topsoe внедряли опережающие

технологии серноокислотных катализаторов, обеспечивая высокую каталитическую активность и низкий перепад давления.

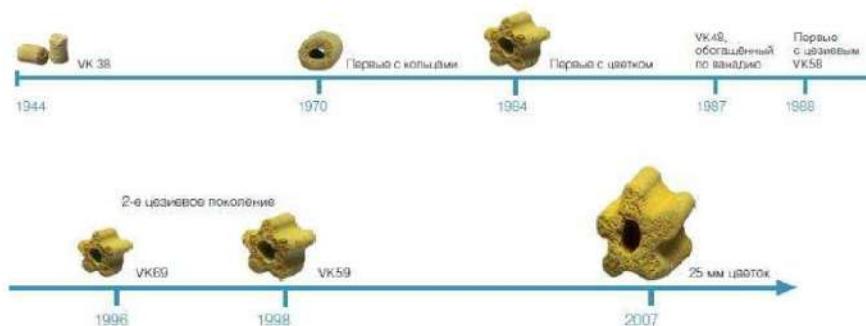


Рис. 23. Катализаторы компании Haldor Topsoe

Несмотря на то, что основанный на пятиокиси ванадия серноокислотный катализатор известен уже много десятилетий, компания продолжает совершенствовать его характеристики, чтобы он смог удовлетворить новым требованиям промышленности по энергопотреблению и снижению выбросов диоксида серы. Совершенствуется состав, размеры и форма катализатора. Тип катализатора, содержащего цезиевый промотор, предоставил ряд существенных преимуществ работающим на нем серноокислотным установкам за счет существенного снижения выбросов  $\text{SO}_2$  или увеличения производительности установки.

Композиция *катализатора VK-WSA* показывает превосходную активность в широком интервале рабочих параметров. VK-WSA может использоваться на любом слое контактного аппарата установок ВСА и ВСА-ДК. Катализатор марки VK-WSA производится в форме цветка 12 мм, а как специальный катализатор для защиты от пыли – в форме цветка 25 мм.

Композиция *катализатора VK-WSX* была разработана с тем, чтобы обеспечить повышенную активность при конверсии газа, уже имеющего степень превращения  $\text{SO}_2$  более 90 %. При решении таких задач VK-WSX более активен, чем VK-WSA, и даже активнее, чем Cs-промотированный катализатор VK-WH. Такая высокая актив-

ность была достигнута в результате тщательного подбора оптимального содержания щелочного промотора для наилучшей адаптации катализатора к особенным рабочим условиям в контактном аппарате установки ВСА, а также благодаря использованию уникального материала носителя. VK-WSX не содержит цезиевых добавок, тем не менее этот катализатор способен эффективно работать уже при 370 °С, и с его помощью можно добиться очень высоких показателей контактирования.

*VK-WH* – это цезийсодержащий катализатор, который специально создавался для эксплуатации при низкой температуре, вплоть до 370 °С, в непрерывном режиме в среде газа с концентрацией SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub> от средней до высокой.

*VK-WL* – цезийсодержащий катализатор, который создавался для непрерывной эксплуатации при низкой температуре, вплоть до 370 °С, в среде газа с низкой концентрацией SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub> (менее 2 мол. %). В таких условиях катализатор VK-WL обладает значительным преимуществом по активности во всем диапазоне рабочих температур.

#### **4.5. Опыт разработки новых катализаторов окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> фирмы MECS**

Компания MECS уже почти сто лет является мировым лидером в области технологий производства серной кислоты и катализаторов. Исследование и разработка катализаторов MECS ориентированы на уравнивание и оптимизацию четырех ключевых характеристик: активности, перепада давления, механической прочности и срока эксплуатации. Это позволяет получить лучший катализатор для любого применения при производстве серной кислоты (табл. 11) [17].

Серия катализаторов XLP (ребристые кольца) и LP (кольца) предлагает умеренный перепад давления и высокую активность.

Дизайн катализатора T в виде таблеток идеален для контактного аппарата с низкой объемной скоростью газа и для тех применений, где максимальная долговечность необходима для обеспечения низких потерь при просеивании.

Виды катализаторов MECS

Показатель	GEAR	XLP	LP	T
Вид				
Форма	6-лепестковые кольца	Рёбристые кольца	Кольца	Гранулы
Температурный режим	415–650 °С	415–650 °С	415–650 °С	415–650 °С
Достоинства	1. Более продолжительное время работы. 2. Минимизация энергозатрат	1. Энергоэффективный. 2. Производительный	1. Низкий перепад давления. 2. Умеренная скорость конверсии	1. Умеренный перепад давления. 2. Низкая скорость конверсии

Данные типы катализаторов могут быть промотированы цезием, что позволяет обеспечить снижение выбросов из заводских труб и уменьшить температуру зажигания катализатора, а также позволяет быстрее выполнять пуск установки.

В результате улучшения характеристик сегодня компания представляет следующее поколение катализаторов, известных как катализаторы GEAR. Эти инновационные катализаторы для производства серной кислоты характеризуются:

- геометрически оптимизированной формой (Geometrically Optimized);
- увеличенной площадью контакта (Enhanced Surface Area);
- повышенной активностью (Activity Improvement);
- меньшим перепадом давления (Reduced Pressure Drop).

Увеличенная площадь катализатора GEAR повышает доступность активных центров катализатора, за счет лучшего проникновения газов, а также эффективность каждого кольца катализатора. Увеличивается работающая поверхность катализатора, тем самым

уменьшается необходимый объем (примерно на 10 %), размеры контактного аппарата. Сочетание усовершенствованной формулы и уникальной 6-лепестковой формы кольца повышает активность катализатора по сравнению с активностью катализатора в форме ребристого кольца.

Повышенная активность катализатора GEAR увеличивает конверсию  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Таким образом, заводы по производству серной кислоты могут выбирать: сокращать выбросы  $\text{SO}_2$  из дымовой трубы, увеличить производство серной кислоты или обеспечить и то, и другое.

Оптимизация формы катализатора GEAR обеспечила снижение перепада давления катализатора, что позволяет экономить электроэнергию на новых или существующих заводах по производству серной кислоты. Экспериментально было установлено, что усовершенствованный катализатор в сравнении с XLP за счет снижения перепада давления работает продолжительнее на 8 месяцев, время работы катализатора составляет 34 месяца.

Благодаря катализатору GEAR экономия электроэнергии обеспечивается как в начале, так и на всем протяжении производства. Кроме того, при проектировании нового завода использование потенциально меньшего конвертора снижает первоначальные капитальные затраты.

Инновационная форма 6-лепесткового кольца катализатора GEAR повышает способность удаления пыли. При одном и том же уровне пылевой нагрузки перепад давления возникает медленнее с течением времени у катализатора GEAR по сравнению с катализатором в форме ребристого кольца. Поскольку мощность главного компрессора может ограничивать время работы между отсевами катализатора, более медленное развитие перепада давления означает большой объем производства кислоты и более длительный период между необходимыми ремонтными работами.

У катализаторов GEAR есть несколько новых вариантов конструкций, каждый из которых обладает уникальными преимуществами. Для обеспечения наименьшего перепада давления и максимального удлинения производственного цикла GR-330 будет использоваться по всей протяженности конвертера. Конструкция только с GR-310

обеспечивает самую высокую производительность конверсии, а также более длительный производственный цикл. Комбинация двух этих катализаторов обеспечит существенное улучшение конверсии, снижение перепада давления, а также продление производительного цикла. Катализатор GEAR может использоваться во всех каналах конвертера. Особенности катализаторов GEAR представлены в табл. 12.

Таблица 12

Характеристики катализаторов GEAR

Показатель	GR-330	GR-310
Область использования	Любой канал	Любой канал
Форма	6-лепестковое кольцо	6-лепестковое кольцо
Номинальный диаметр	13 мм	12 мм
Формула	Улучшенная	Улучшенная
Диапазон температуры зажигания	350–360 °С	350–360 °С
Снижение перепада давления по сравнению с катализатором в форме ребристого кольца XLP	До 25 %	До 10 %
Способность удаления пыли по сравнению с катализатором XLP	Очень высокая	Лучше

Катализатор GR-310 является более активным по сравнению с GR-330. Использование катализаторов: GR-310 позволяет уменьшить выбросы SO<sub>2</sub> на 25 % или же повысить концентрацию газа, тем самым увеличив мощность завода на 15 %; GR-330 позволяет на 5 % уменьшить объем катализатора.

Если же объем катализатора оставить неизменным, то использование GR-330 позволяет на 10 % снизить выбросы или на 5 % увеличить мощность предприятия. Таким образом, на 1-м слое контактного аппарата используется катализатор GR-330 с температурой зажигания 360 °С, на слоях со 2 по 5 – катализатор GR-310 с температурой зажигания 350 °С [17].

#### 4.6. Катализаторы компании ЗАО «Техметалл-2002» [18]

Компания производит современные высокоэффективные катализаторы, которые высокоактивны в широком интервале температур, стабильны в условиях высоких и низких температур и концентраций диоксида серы, имеют энергосберегающую форму экструдатов и обладают высокой механической прочностью.

Это позволяет обеспечить российский рынок катализаторов продукцией высокого качества, удовлетворяющей всем требованиям современного сернокислотного производства.

ЗАО «Техметалл-2002» для производства серной кислоты производит катализаторы серий СВД, СВНТ, ИКА-1-6.

Катализаторы марок СВД(КД), СВНТ(КД), СВД(К-Д,К), ИКА-1-6 являются широко применяемыми и полностью заменяют импортные катализаторы.

*СВД(КД)* – универсальный катализатор, который можно использовать на любом слое конвертера на сухом газе и в мокром катализе, термостабильный в условиях длительной эксплуатации в высокотемпературных зонах контактных аппаратов.

*СВНТ(КД)* – катализатор с повышенным содержанием ванадия, оптимизированный для работы на газе с высоким соотношением  $SO_3/SO_2$  на сухом газе и в мокром катализе.

*СВД(К-Д,К)* – цезийсодержащий, наиболее эффективный низкотемпературный катализатор, для работы на газах от низкой до высокой концентрации диоксида серы; при загрузке на 1-й слой (в качестве слоя «зажигания») обеспечивает устойчивую работу контактных аппаратов при изменяющейся нагрузке, переносит длительные и частые отключения, обеспечивает быстрый пуск контактных аппаратов; при загрузке на последние слои позволяет сократить выбросы диоксида серы.

*ИКА-1-6* – низкотемпературный катализатор на искусственном термостабильном носителе со специальной пористой структурой, имеющий повышенное содержание ванадия, повышенную активность при низких температурах, оптимизированный для переработки крепких газов, уже имеющих степень превращения. Применяется в качестве слоя «зажигания» и 3, 4 и 5-м слоях систем одинарного контактирования.

Сотрудниками компании ЗАО «Техметалл-2002» проведен сравнительный анализ катализаторов компании и ведущих зарубежных фирм. Результаты анализа отражены в табл. 13.

Таблица 13

Сравнительные характеристики катализаторов  
ЗАО «Техметалл-2002» и импортных катализаторов

«Техметалл-2002» (Россия)	Haldor Topsoe (Дания)	BASF (Германия)	MECS (США)
<i>Универсальные катализаторы, с преимущественной эксплуатацией в высокотемпературных зонах</i>			
СВД(КД), мм	VK-38, мм	04–110, мм	LP-220, мм /LP-120, мм /XLP-220, мм
Гранула 5.5, 6.5; трубка 10; ребристая трубка 11;	Цилиндр 6; кольцо 10;	Экструдат 6; кольцо 10;	Кольцо 9.5; кольцо 12.5
Ребристая трубка 13; ребристая трубка 20; кольцо с перегородками 23	Цветок 12; кольцо 25	Звездное кольцо 11; кольцо 18	Ребристое кольцо 12
<i>Низкотемпературные катализаторы</i>			
СВНТ(КД), мм	VK-48, мм	04–111, мм	T-11, мм /LP-310, мм /XLP-110, мм
Гранула 5.5, 6.5; трубка 10; ребристая трубка 11; ребристая трубка 13	Цилиндр 6; кольцо 10; цветок 12	Экструдат 6; кольцо 10; звездное кольцо 11	Гранула 5.5; /кольцо 13; /ребристое кольцо 12
<i>Низкотемпературные бесцеиевые катализаторы для обеспечения минимальной эмиссии диоксида серы</i>			
ИКА-1-6 (SVP) супер- пентоксид ванадия, мм	VK-701 LEAP5™, мм	–	GR-310, мм /GR-330, мм
Ребристая трубка 11; ребристая трубка 13	Цветок 12	–	Ребристое кольцо 11; /ребристое кольцо 13

«Техметалл-2002» (Россия)	Haldor Topsoe (Дания)	BASF (Германия)	MECS (США)
<i>Катализаторы с цезиевым промотором</i>			
СВД(К-Д,К), мм	VK-69, мм /VK-59, мм	04–115, мм	Cs-110, мм /XCs-120, мм
Гранула 5.5, 6.5; трубка 10; ребристая трубка 9; ребристая трубка 11; ребристая трубка 13	Цветок 9; цветок 12	Экструдат 6; кольцо 10; звездное кольцо 11	Кольцо 9.5; /ребристое кольцо 12
<i>Катализаторы с повышенным содержанием цезиевого промотора для обеспечения минимальной эмиссии диоксида серы</i>			
СВД (К-Д,К)( SP) суперцезий, мм	–	04–116, мм	SCX-2000, мм
Ребристая трубка 11; ребристая трубка 13	–	Звездное кольцо 11	Ребристое кольцо 12

В табл. 13 в отдельных строках расположены аналоги катализаторов различных фирм. Очевидно, что практически по всем видам катализаторов для окисления диоксида серы компания ЗАО «Техметалл-2002» успешно конкурирует с зарубежными фирмами.

Совместные же разработки РХТУ им. Д.И. Менделеева и ЗАО «Техметалл-2002» [19] позволили создать катализатор, превосходящий по показателям катализаторы фирмы MECS. Это подтверждают зоны доступности зерна катализатора типа ребристой трубки (РТ, MECS) и типа ребристой профилированной трубки (РПТ, РХТУ), показанные на рис. 24.



Рис. 24. Зоны доступности реагентов для зерен РТ и РПТ [16, 17]

Сравнительные характеристики базовых вариантов по предложению фирмы MECS (сырье – сера, технологический газ – 11,5 % SO<sub>2</sub>)

Слой, показатели	Варианты загрузки катализаторов			
	1-й	2-й	3-й	4-й
1-й слой	XLP-220	GR-330	GR-330	GR-330
2-й слой	XLP-110	GR-310	GR-310	GR-310
3-й слой	XLP-110	GR-310	GR-310	SCX-2000
4-й слой	XLP-110	GR-310	SCX-2000	SCX-2000
Температура на входе в 4-й слой, °C	425	420	390	390
Степень контактирования, %	99,812	99,849	99,935	99,953
SO <sub>2</sub> в выбросах, ppmv	260	210	90	65
Снижение выбросов, %	0	20	65	75

Особенностью предложений фирмы MECS [15] является то, что ею разработаны варианты загрузки различных марок катализаторов по слоям контактного аппарата, которые позволяют выбрать наиболее эффективное решение для конкретных потребителей (табл. 14).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сера и серная кислота–2014: сб. материалов 5-й междунар. науч.-практ. конф. / ГИНЦВЕТМЕТ. – М., 2014.
2. Гладких В.Л. Утилизация сероводородсодержащего газа и производство серы процессом Клауса: препринт / ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез». – Пермь, 2004. – 54 с.
3. Тараканов Г.В., Мановян А.К. Основы технологии переработки природного газа и конденсата: учеб. пособие. – Астрахань, 2010. – 192 с.
4. Островский С.В. Научно-технические химические технологии: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 103 с.
5. Использование защитных катализаторов на установках получения серы / Ю.А. Махошвили, О.Е. Филатова, Н.Н. Кисленко [и др.] // Газовая промышленность. – 2002. – № 6. – С. 76–78.
6. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. – Оренбург, 2002. – 432 с.
7. Грунвальд В.Г. Технология газовой серы. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
8. Shell Claus Off-Gas Treating process. – URL: [http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/gas-processing-licensing/licensed-technologies/sulphur-recovery/scot-process/\\_jcr\\_content/par/textimage\\_1415565997.stream/1487629336572/824ffff53bbcedc4da5daa9094ec8cf1a51451ce5fd2ca8f3021a44b6d2735fb/scot.pdf](http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/gas-processing-licensing/licensed-technologies/sulphur-recovery/scot-process/_jcr_content/par/textimage_1415565997.stream/1487629336572/824ffff53bbcedc4da5daa9094ec8cf1a51451ce5fd2ca8f3021a44b6d2735fb/scot.pdf)
9. Цодиков М.В., Тюрина Л.А. Сероочистка технологических газов // Сера и серная кислота–2014: сб. материалов 5-й междунар. науч.-практ. конф. / ГИНЦВЕТМЕТ. – М., 2014. – С. 63.
10. Недез К. Катализаторы Аксенс для извлечения серы // Сера и серная кислота–2013: сб. материалов 4-й междунар. науч.-практ. конф. / ГИНЦВЕТМЕТ. – М., 2013. – С. 67.
11. Зайцев А.А. Катализаторы БАСФ для производства элементарной серы // Сера и серная кислота–2014: сб. материалов 5-й междунар. науч.-практ. конф. / ГИНЦВЕТМЕТ. – М., 2014. – С. 58.

12. Артёмова И.И. Разработка новых эффективных катализаторов выделения газовой серы: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. – 144 с.

13. Бухтиярова Г.А. Разработка полифункционального V-Mg-Ti-Sa – катализатора процесса Клауса: дис. ... канд. техн. наук. – Новосибирск, 1999. – 123 с.

14. Калинин П.Н. Исследование реакции окисления сероводорода кислородом при температурах ниже точки росы серы на ванадий-оксидных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2013. – 152 с.

15. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. – Новосибирск: Наука, 1987. – 226 с.

16. Ванг С.В. Процесс окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  с использованием Pt-содержащих катализаторов и их аппаратное оформление: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2012. – 147 с.

17. IMPROVING SULFURIC ACID PLANT PERFORMANCE WITH MECS NEW GEAR CATALYSTS / Timothy R. Felthouse, Mario P. DiGiovanni, John R. Horne, Sarah A. Richardson // Reprinted from Sulfuric Acid Today. – 2011. – P. 1–4.

18. Водолеев В.В., Лавров С.Г., Сайфуллин Р.А. ЗАО «Техметалл-2002»: 70 лет производству катализаторов для защиты природы // Сера и серная кислота 2013: сб. материалов 4-й междунар. науч.-практ. конф. – М.: ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. – С. 85.

19. Новый высокоэффективный типоразмер зерна катализатора для окисления  $\text{SO}_2$  / В.В. Костюченко, В.В. Водолеев, М.А. Половинкин, Д.Ш. Джумамухамедов, В.И. Ванчурин, А.И. Михайличенко // Сера и серная кислота 2013: сб. материалов 4-й международной науч.-практ. конф. – М.: ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. – С. 80.

Учебное издание

ОСТРОВСКИЙ Сергей Владимирович,  
ЧЕРЕПАНОВА Мария Владимировна,  
СТАРОСТИН Андрей Георгиевич

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ  
В ТЕХНОЛОГИИ СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

*Учебное пособие*

Редактор и корректор *Н.В. Бабинова*

---

Подписано в печать 20.05.2020. Формат 60×90/16.  
Усл. печ. л. 5,875. Тираж 38 экз. Заказ № 466/2020.

---

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета.  
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел. (342) 219-80-33.