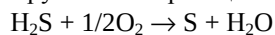


Изобретение относится к способу прямого окисления в серу H_2S , содержащегося в небольшом количестве в газе, каталитическим путем в паровой фазе.

Для извлечения H_2S , содержащегося в небольшом количестве, а именно, в количестве, меньше 25 об.% и, более конкретно, составляющем от 0,001 до 20 об.% и, совершенно особенно, изменяющемся в интервале от 0,005 до 10 об.%, в газах различного происхождения, можно прибегнуть, в частности, к способам, осуществляющим прямое каталитическое окисление H_2S в серу согласно реакции:



В таких способах обрабатываемый газ, содержащий H_2S , в смеси с соответствующим количеством газа, содержащего свободный кислород, например, воздуха, кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, приводят в контакт с катализатором окисления H_2S в серу, осуществляя этот контакт или при температурах выше точки росы образующейся серы, в этом случае образующаяся сера находится в реакционной среде, образующейся в результате реакции, в парообразном состоянии, или при температурах, ниже точки росы образующейся серы, в этом случае вышеупомянутая сера осаждается на катализатор, что приводит к необходимости периодически регенерировать катализатор, наполненный серой, испаряя серу посредством продувки неокисляющего газа, имеющего температуру от 200 до 500°C.

В частности, окисление H_2S в серу при температурах выше точки росы серы, то есть при температурах выше приблизительно 180°C, может быть осуществлено при контакте с катализатором, состоящим из оксида титана (европейская заявка на патент 0078690), оксида титана, содержащего сульфат щелочно-земельного металла (международная заявка на патент 8302068), оксида титана, содержащего оксид никеля и, в случае необходимости, оксид алюминия (европейская заявка на патент 0140045), оксида, типа оксида титана, оксида циркония или оксида кремния, ассоциированного с одним или несколькими соединениями переходных металлов, выбираемых среди Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co и Ni, предпочтительно Fe, и, в случае необходимости, одним или несколькими соединениями драгоценных металлов, выбираемых среди Pd, Pt, Ir и Rh, предпочтительно Pd (французская заявка на патент 2511663), или еще из термически стабилизированного оксида алюминия, ассоциированного с одним или несколькими соединениями переходных металлов, таких как перечисленные выше, в частности Fe, и, в случае необходимости, одним или несколькими соединениями драгоценных металлов, выбираемых среди Pd, Pt, Ir и Rh (французская заявка на патент 2540092).

Катализаторы, такие как упомянутые выше, образованные каталитической фазой на ос-

нове, по меньшей мере, одного оксида, соли или сульфида переходного металла, ассоциированной с носителем, состоящим, по меньшей мере, из одного материала, выбираемого среди оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония, оксида кремния, цеолитов, смесей оксид кремния/оксид алюминия, смесей оксид кремния/оксид титана и активированного угля, которые используют для каталитического окисления H_2S в серу, обладают, кроме того, определенными недостатками при продолжительном использовании. В частности, катализаторы, носитель которых получен на основе оксида алюминия, способны изменяться во времени в результате сульфатации. Что касается катализаторов, носитель которых состоит из активированного угля, то при их применении должны быть приняты меры предосторожности, чтобы избежать окисления носителя, которое сопровождается выгоранием вышеупомянутого носителя. Кроме того, для этих разных катализаторов каталитическая фаза, пропитывающая носитель, имеет тенденцию мигрировать в решетку носителя, что делает затруднительным и часто даже невозможным извлечение металла каталитической фазы из отработанного катализатора. Наконец, вышеупомянутые катализаторы имеют посредственную теплопроводность, что не позволяет осуществлять эффективное регулирование температуры внутри каталитических слоев, их содержащих, посредством теплообмена с охлаждающей жидкостью.

Чтобы устранить недостатки катализаторов вышеупомянутого типа, которые используют в способах прямого каталитического окисления H_2S в серу в паровой фазе, то есть при температурах, выше точки росы образующейся серы, и таким образом получить способ, приводящий к сере с улучшенной селективностью, сохраняющейся в течение продолжительного периода времени, фирма-заявитель во французской заявке на патент 2727101 и в международной заявке на патент 9719019 предложила осуществлять вышеупомянутое окисление в контакте с катализатором, образованным носителем из карбида кремния, ассоциированным с каталитически активной фазой, содержащей, по меньшей мере, один переходный металл, в частности, Ni, Co, Fe, Cu, Ag, Mn, Mo, Cr, Ti, W и V, в форме оксида или соли или/и элементарном состоянии.

Продолжая эти исследования, фирма-заявитель обнаружила, что можно еще улучшить обессеривающую активность и селективность превращения в серу катализатора на носителе в способе прямого окисления H_2S в серу, осуществляемого при температурах, выше точки росы образующейся серы, осуществляя вышеупомянутое окисление с активной фазой вышеупомянутого катализатора, которая состоит из одного или нескольких окисульфидов некоторых переходных металлов, упомянутых выше.

Итак, предметом изобретения является способ прямого каталитического окисления в серу H_2S , содержащегося в небольшом количестве в газе, относящийся к тому типу, в котором вышеупомянутый газ, содержащий H_2S , и газ, содержащий свободный кислород, в количестве, способном обеспечить молярное отношение O_2 : H_2S , изменяющееся в интервале от 0,05 до 15, приводят в контакт с катализатором селективного окисления H_2S в серу, который состоит из каталитически активной фазы, ассоциированной с носителем на основе карбида кремния и образованной, по меньшей мере, одним соединением, по меньшей мере, одного переходного металла, действуя при температурах, выше точки росы серы, образующейся при окислении H_2S , и отличающийся тем, что активная фаза катализатора образована, по меньшей мере, одним окисульфидом, по меньшей мере, одного металла, выбираемого среди железа, меди, никеля, кобальта, хрома, молибдена и вольфрама.

Предпочтительно, металл, образующий в форме окисульфида активную фазу катализатора окисления, представляет собой железо или смесь железа и, по меньшей мере, одного из следующих металлов: медь, никель, кобальт, хром, молибден или вольфрам, причем, предпочтительно, большую часть вышеупомянутой смеси составляет железо.

Как указано выше, реакцию окисления H_2S в серу осуществляют при температурах, выше точки росы образующейся серы и, более конкретно, при температурах, выше 180°C , которые могут доходить до 500°C . Предпочтительно, реакцию окисления H_2S в серу осуществляют при температурах, находящихся в интервале от 190 до 300°C , точнее, от 200 до 260°C .

Активная фаза катализатора окисления, в расчете на массу металла, составляет, наиболее часто, от 0,1 до 20%, более конкретно, от 0,2 до 15% и, точнее, от 0,2 до 7% от массы вышеупомянутого катализатора.

Носитель из карбида кремния составляет, предпочтительно, по меньшей мере, 40% и, более конкретно, по меньшей мере, 50% от массы катализатора окисления.

Удельная поверхность катализатора окисления H_2S в серу может изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от условий осуществления способа окисления. Предпочтительно, вышеупомянутая удельная поверхность, определенная методом БЭТ по адсорбции азота при температуре жидкого азота (стандарт NF X 11-621), может составлять от 0,05 до $600 \text{ м}^2/\text{г}$, более конкретно, от 0,1 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Катализатор окисления на носителе из карбида кремния и с активной фазой окисульфида может быть получен, действуя, например, как изложено ниже. На первой стадии получают окисленный предшественник катализатора, осуществляя сначала пропитку носителя из кар-

бида кремния, находящегося в форме порошка, таблеток, гранул, экструдированных изделий или в виде других агломерированных форм, посредством раствора или золя металла или металлов, желательных для активной фазы, в форме солей, в растворителе, таком как вода, затем высушивая носитель, пропитанный таким образом, и прокаливая высушенный продукт при температурах, которые могут изменяться в интервале от 250 до 500°C , действуя, в случае необходимости, в инертной атмосфере. На второй стадии получают сульфированный предшественник катализатора, подвергая окисленный предшественник, полученный на первой стадии, сульфированию, путем контактирования с сульфорирующим агентом, состоящим из элементарной серы и/или газообразной смеси H_2S и инертного газа, действуя при температурах, составляющих от 250 до 500°C , в течение времени, достаточного для осуществления максимального сульфирования металла или металлов активной фазы катализатора. На третьей стадии получают катализатор, приводя сульфированный предшественник, полученный на второй стадии, в контакт с газообразным кислородсодержащим потоком, образованным инертным газом-носителем, содержащим, в объеме вышеупомянутого инертного газа, от 0,1 до 40% кислорода и от 0 до 50% воды, при температурах ниже 500°C , в частности, составляющих от 250 до 450°C , в течение времени, составляющего от 0,2 до 3 ч, более конкретно, от 0,5 до 2 ч, для образования фазы окисульфида металла.

Количество элементарной серы, используемое для сульфирования прокаленного пропитанного носителя, представляющего собой окисленный предшественник катализатора, образует, предпочтительно, небольшой избыток по отношению к стехиометрическому количеству, соответствующему максимальному сульфированию металла или металлов активной фазы катализатора, например, избыток, доходящий до 300 мол.%. Продолжительность сульфирования элементарной серой составляет, предпочтительно, от 0,5 до 4 ч.

Газообразная смесь H_2S и инертного газа, используемая в качестве сульфорирующего агента, содержит, предпочтительно от 0,2 до 30 об.% H_2S . Продолжительность сульфирования газообразной смесью, содержащей H_2S , составляет, обычно, от 0,5 до 15 ч.

Согласно одному варианту осуществления, газообразный кислородсодержащий поток, который для получения фазы окисульфида металла контактируют с сульфированным предшественником катализатора, представляет собой воздух. Согласно другому варианту осуществления, вышеупомянутый газообразный кислородсодержащий поток образован инертным газом, например, азотом, аргоном, гелием или смесями, по меньшей мере, двух из этих газов, содержащим, в объеме инертного газа, от 0,1 до

3%, более конкретно, от 0,3 до 1,5% кислорода и от 0 до 50%, более конкретно, от 0,5 до 30% воды.

Карбид кремния, используемый для получения носителя катализатора окисления H_2S в серу, может представлять собой любой из известных карбидов кремния при условии, что он обладает требуемыми характеристиками удельной поверхности, а именно, удельной поверхностью, измеренной методом БЭТ по адсорбции азота, изменяющейся в диапазоне от 0,05 до 600 m^2/g .

В частности, вышеупомянутый карбид кремния может быть получен при помощи любого из способов, описанных в европейских заявках на патенты 0313480 (соответствующая американской заявке на патент 4914070), 0440569, 0511919, 0543751, 0543752 и во французской заявке на патент 2758279.

Газ, содержащий свободный кислород, используемый для окисления в серу H_2S , содержащегося в обрабатываемом газе, обычно представляет собой воздух, хотя возможно применение чистого кислорода, воздуха, обогащенного кислородом, а также смесей, составленных из кислорода и, по меньшей мере, одного инертного газа, взятых в различных соотношениях, которые отличны от воздуха и воздуха, обогащенного кислородом.

Газ, содержащий свободный кислород, и обрабатываемый газ, содержащий H_2S , могут быть приведены в контакт с катализатором окисления по отдельности. Однако, чтобы получить при контакте с катализатором очень однородную газообразную реакционную среду, предпочтительно, сначала смешать обрабатываемый газ, содержащий H_2S , с газом, содержащим свободный кислород, и привести полученную таким образом смесь в контакт с катализатором окисления.

Как указано выше, газ, содержащий свободный кислород, используют в количестве, способном обеспечить в реакционной среде, приводимой в контакт с катализатором окисления H_2S в серу, молярное отношение $O_2:H_2S$, изменяющееся в интервале от 0,05 до 15, более конкретно, от 0,1 до 10. Предпочтительно, вышеупомянутое молярное отношение составляет от 2,5 до 8, что стабилизирует активную окислительную фазу катализатора.

В частности, реакцию окисления H_2S в серу осуществляют при температурах в интервале от 200 до 260°C при молярном отношении $O_2:H_2S$, изменяющемся в интервале от 3 до 7.

Времена контакта газообразной реакционной среды с катализатором окисления могут изменяться от 0,5 до 20 с, предпочтительно, от 1 до 10 с, причем эти величины даны для нормальных условий давления и температуры (времена контакта при н.у.).

Газ с низким содержанием H_2S , который обрабатывают способом согласно изобретению,

может быть различного происхождения. В частности, такой газ может быть природным газом с низким содержанием H_2S , или кислым газом, образующимся при обессеривании природного газа, или еще газом, образующимся в результате газификации угля или тяжелых нефтей, и даже газом, образующимся в результате гидрогенизации остаточных газов, например, остаточным газом завода по производству серы, содержащим серосодержащие соединения, такие как SO_2 , меркаптаны, COS , CS_2 , конвертируемые в H_2S под действием водорода или водяного пара. Обрабатываемый газ может быть также газом, образующимся в результате обработки в контакте с катализатором Клауса, способным промотировать реакцию образования серы между H_2S и SO_2 , газообразного эфлюента, содержащего H_2S и SO_2 в молярном соотношении $H_2S:SO_2$ больше 2:1 и такого, что вышеупомянутый образующийся газ содержит главным образом H_2S и не содержит, или содержит очень небольшое количество SO_2 в качестве серосодержащих соединений. Способ согласно изобретению может применяться для обработки газа с содержанием H_2S меньше 25 об.%, в частности, составляющим от 0,001 до 20 об.%. В наиболее типичных случаях вышеупомянутое содержание составляет 0,005 до 10 об.% и, более конкретно, изменяется от 0,01 до 5 об.%. Обрабатываемый газ может, кроме того, содержать органические соединения серы, такие как меркаптаны, COS , CS_2 , общая концентрация которых может достигать, приблизительно, до 1 об.%. Используя способ согласно изобретению, можно обрабатывать газы, содержащие H_2S в концентрации больше 25 об.%, однако, в этом случае предпочтительно используют обычные способы получения серы, содержащие стадию термической реакции.

Газ, содержащий H_2S , который подвергают окислению в контакте с катализатором на носителе из карбида кремния, может быть свободным от воды, или по, существу, свободным от воды, или, напротив, может содержать более или менее значительное количество воды. Итак, согласно изобретению можно обрабатывать газ, содержащий H_2S , содержание воды в котором может изменяться в диапазоне от 0% до приблизительно 50%.

В способе каталитического окисления H_2S в серу согласно изобретению, который осуществляют в паровой фазе, то есть при температурах, выше точки росы серы, образующейся в ходе реакции окисления H_2S , причем вышеупомянутая сера присутствует в реакционной среде, находящейся в контакте с катализатором, в парообразном состоянии, и ее собирают на выходе из зоны каталитического окисления.

Способ согласно изобретению может быть осуществлен в единственной зоне окисления, содержащей катализатор окисления, особенно, когда содержание H_2S в обрабатываемом газе не

превышает, приблизительно, 5 об.%, или в множестве зон окисления, расположенных последовательно, каждая из которых содержит катализатор окисления, особенно, когда содержание H_2S в обрабатываемом газе больше, приблизительно, 5 об.%, при этом вышеупомянутая единственная зона окисления или каждая из зон множества зон окисления действует при температурах, находящихся в интервалах, определенных выше. Каждая из зон окисления работает в области температур, соответствующих практически оптимальной селективности катализатора по отношению к образованию серы.

Так как окисление H_2S в серу является очень экзотермичным, может возникнуть необходимость в охлаждении катализатора, находящегося в единственной зоне окисления или в каждой из зон множества зон окисления, чтобы поддержать температуру в вышеупомянутой зоне на желаемой величине или в желаемом интервале, соответствующем оптимальной селективности катализатора по превращению в серу. Можно, в частности, осуществлять охлаждение катализатора при помощи холодной жидкости, например, воды или другой жидкости, циркулирующей в условиях косвенного теплообмена с вышеупомянутым катализатором внутри этого последнего. Можно также действовать, помещая катализатор в трубчатый реактор, образованный одной или несколькими трубами, расположенными в паровой камере, например, с катализатором, находящимся в трубе или в трубах, и холодной жидкостью, например, водой или другой жидкостью, циркулирующей в паровой камере снаружи трубы или труб, или наоборот.

На выходе из единственной зоны окисления, или из каждой из зон множества последовательно расположенных зон окисления, собирают газообразный эфлюент, содержащий пары серы, который перед любой последующей обработкой с целью удаления H_2S , направляют в зону выделения серы, в которой его освобождают от большей части серы, которую он содержит, путем конденсации. Когда газ, содержащий H_2S , обрабатывают путем пропускания через множество последовательно расположенных зон окисления, содержащих катализатор окисления на носителе из карбида кремния, в каждой из вышеупомянутых зон окисляют в серу только часть H_2S , содержащегося в обрабатываемом газе, инжектируя в рассматриваемую зону, предпочтительно в смеси с вышеупомянутым газом, подаваемым в эту зону, соответствующее количество газа, содержащего свободный кислород для осуществления этого окисления в серу. Количество H_2S , подвергающегося окислению в серу в каждой из зон, которое является частью общего количества H_2S в обрабатываемом газе, составляет, предпочтительно от 2 до 5 об.% от объема обрабатываемого газа, а число зон каталитического окисления выбирают таким, что обрабатываемый газ, поступающий в

последнюю каталитическую зону, содержит не более 5 об.% H_2S .

В случае надобности, газообразный эфлюент, который собирают на выходе из единственной зоны окисления или на выходе последней зоны множества последовательно расположенных зон окисления, после выделения серы, которую он содержит, в известных случаях может быть подвергнут дополнительной очищающей обработке, которая зависит от природы газообразных серосодержащих соединений, оставшихся в эфлюенте.

Предпочтительно, катализатор окисления H_2S , используемый согласно изобретению, может быть получен непосредственно в каждой зоне окисления, используемой для обработки газа, содержащего H_2S , как операция, предшествующая осуществлению окисления H_2S . Для этого, в каждую зону окисления помещают окисленный предшественник катализатора, полученный как указано перед этим, и, действуя непосредственно в зоне окисления, подвергают окисленный предшественник сульфированию, чтобы получить сульфированный предшественник, и затем осуществляют окислительную обработку сульфированного предшественника при помощи газообразного кислородсодержащего потока, чтобы получить катализатор с фазой окисульфида, при этом сульфирование и окислительная обработка соответствуют второй стадии и третьей стадии получения катализатора, описанным выше, соответственно. Сульфирование может быть осуществлено, в частности, используя обрабатываемый газ, содержащий H_2S , в качестве сульфлирующего агента.

Согласно изобретению, когда активность катализатора окисления в ходе стадии окисления H_2S падает ниже предварительно заданной пороговой величины, можно восстановить эффективность вышеупомянутого катализатора, то есть его обессеривающую активность и его селективность по превращению в серу, подвергая дезактивированный катализатор окислительной обработке в условиях третьей стадии получения катализатора, описанных выше.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами, которые приведены в качестве не ограничивающих объема патентной охраны изобретения.

Пример 1.

Осуществляют окисление H_2S , присутствующего в газе, содержащем, 0,5 об.% H_2S , 20 об.% H_2O и 79,5 об.% азота, действуя при температуре 240°C, с использованием катализатора, состоящего из карбида кремния, на который нанесена активная фаза, содержащая железо в форме окисульфида, причем вышеупомянутый катализатор имеет удельную поверхность, определенную методом БЭТ, 20 м²/г и содержит 5 мас.% железа.

Вышеупомянутый катализатор получают, действуя следующим образом.

На первой стадии получают окисленный предшественник катализатора, пропитывая сначала зерна карбида кремния, имеющие средний диаметр 1 мм и удельную поверхность, определенную методом БЭТ, $25 \text{ м}^2/\text{г}$, при помощи соответствующего количества водного раствора нитрата железа, чтобы получить желаемое количество железа в конечном катализаторе, затем высушивая пропитанный продукт при 100°C и прокаливая высушенный продукт при 400°C на воздухе в течение 2 ч. На второй стадии получают сульфированный предшественник катализатора, подвергая окисленный предшественник, полученный на первой стадии, сульфированию, путем контактирования вышеупомянутого окисленного предшественника с твердой серой, механически смешанной с прокаленным продуктом и используемой в количестве, составляющем 6,2% от массы вышеупомянутого продукта, при этом контактирование осуществляют при температуре 300°C в атмосфере гелия в течение 2 ч. На третьей стадии получают катализатор, подвергая сульфированный предшественник, полученный на второй стадии, окислительной обработке, путем контактирования вышеупомянутого сульфированного предшественника при температуре 300°C в течение 2 ч с газообразным потоком, состоящим из 99,2 об.% гелия и 0,8 об.% кислорода, с образованием активной фазы оксисульфида железа на носителе из карбида кремния.

Очистку газа, содержащего H_2S , осуществляют в пилотном каталитическом реакторе, имеющем вход и выход, разделенные неподвижным слоем вышеупомянутого катализатора с объемом, равным 100 л, причем вышеупомянутый реактор снабжен, с одной стороны, трубопроводом для подачи газа, соединенным с его входом, и, с другой стороны, трубопроводом для отвода газов, соединенным с его выходом. Трубопровод для подачи газа содержит просечку для инжектирования газа, содержащего свободный кислород, и, кроме того, снабжен прямым теплообменником, функционирующим в качестве подогревателя, смонтированным между просечкой для инжектирования воздуха и входом реактора. Трубопровод для удаления газов снабжен конденсатором для конденсации серы, охлаждаемым за счет циркуляции воды. Прохождение газов от входа до выхода реактора осуществляется через слой катализатора.

В обрабатываемый газ, вводимый через трубопровод для подачи газа с производительностью 18 м^3 (н.у.)/ч при температуре 40°C , через просечку с производительностью 24 м^3 (н.у.)/ч добавляют газ, содержащий свободный кислород и состоящий из 0,8 об.% кислорода и 99,2 об.% азота, причем этот газ, содержащий свободный кислород, инжектируют при комнатной температуре. Смесь обрабатываемого газа и газа, содержащего свободный кислород, в которой молярное отношение $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ рав-

но 2,1 (в 4,2 раза больше стехиометрического для окисления H_2S в серу) доводят до температуры 240°C , путем пропускания через подогреватель, затем инжектируют в реактор, поддерживаемый при этой температуре. Время контакта (при н.у.) вышеупомянутой смеси с катализатором, находящимся в реакторе, равно 8,6 с. Газообразный эфлюент, выходящий из реактора через трубопровод для отвода газов и имеющий температуру 240°C , охлаждают приблизительно до 130°C в конденсаторе для выделения серы, которую он содержит.

Степень конверсии H_2S , равная 100% в первые часы работы, после 20 ч работы еще имеет величину 96,7%. Выход серы, равный 94,5% после 1 ч работы, после 20 ч работы еще имеет величину 91%.

Пример 2.

Действуют, как описано в примере 1, однако, при приготовлении катализатора окислительную обработку сульфированного предшественника осуществляют при температуре 400°C и при осуществлении окисления H_2S обрабатываемого газа, используют расколы обрабатываемого газа и газа, содержащего свободный кислород, равные соответственно 36 и 48 м^3 (н.у.)/ч, время контакта (при н.у.) смеси обрабатываемого газа и газа, содержащего свободный кислород, с катализатором, находящимся в реакторе, равно в таком случае 4,3 с.

Степень конверсии H_2S , равная 100% в первые часы работы, после 20 ч работы составляет еще величину 95,5%. Выход серы, равный 92,5% после 2 ч работы, после 20 ч работы составляет еще величину 91,6%.

Пример 3.

Действуют, как описано в примере 1, однако расходы обрабатываемого газа и газа, содержащего свободный кислород, равны соответственно 18 и 36 м^3 (н.у.)/ч, время контакта (при н.у.) смеси обрабатываемого газа и газа, содержащего свободный кислород, с катализатором, находящимся в реакторе, равно в таком случае 6,7 с и молярное отношение $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ равно 3,2 (в 6,4 раза больше стехиометрического для окисления H_2S в серу).

Конверсия H_2S практически полная вплоть до, приблизительно, 50 ч работы, затем слегка уменьшается и устанавливается на величине 98% после 70 ч работы, причем эта величина еще наблюдается после 100 ч работы. Также выход серы, равный 95,6% после работы в течение 60 ч, затем слегка уменьшается и достигает величины 94,5% после 75 ч работы и 93,7% после 100 ч работы.

Пример 4.

Используя устройство, аналогичное использованному в примере 1, осуществляют окисление H_2S , присутствующего в газе, содержащем 4 об.% H_2S , 15 об.% H_2O и 81 об.% азота, действуя при температуре 240°C с использованием катализатора, состоящего из карбида

кремния, несущего активную фазу, содержащую железо в форме окисульфида. Вышеупомянутый катализатор находится в форме гранул, имеющих диаметр 1 мм и длину 5 мм, имеет удельную поверхность, определенную методом БЭТ, 30 м²/г и содержит 5 мас.% железа.

Вышеупомянутый катализатор получают следующим образом. На первой стадии получают окисленный предшественник катализатора, пропитывая сначала гранулы карбида кремния, имеющие средний диаметр 1 мм, длину 5 мм и удельную поверхность, определенную методом БЭТ, 40 м²/г, при помощи соответствующего количества нитрата железа в водном растворе для обеспечения желаемого количества железа в получаемом катализаторе, затем высушивая пропитанный продукт при 100°C и прокаливая высушенный продукт при 400°C на воздухе в течение 2 ч. На второй стадии получают сульфированный предшественник катализатора, подвергая окисленный предшественник, полученный на первой стадии, сульфированию, путем контактирования вышеупомянутого окисленного предшественника вместе с твердой серой, механически смешанной с прокаленным продуктом и используемой в количестве, составляющем 6,2% от массы вышеупомянутого продукта, с потоком газа, содержащего H₂S, имеющего состав обрабатываемого газа, которое осуществляют при температуре 300°C в течение 3 ч. На третьей стадии получают катализатор, подвергая сульфированный предшественник, полученный на второй стадии, окислительной обработке, путем приведения вышеупомянутого сульфированного предшественника в контакт с газообразным кислородсодержащим потоком, представляющим собой воздух, при температуре 400°C в течение 2 ч, в результате чего получают активную фазу окисульфида железа на носителе из карбида кремния.

В обрабатываемый газ, вводимый через трубопровод для подачи газов с производительностью 42 м³ (н.у.)/ч при температуре 40°C, через просечку с производительностью 42 м³ (н.у.)/ч в качестве газа, содержащего свободный кислород, добавляют воздух, причем этот воздух инжектируют при комнатной температуре. Смесь обрабатываемого газа и воздуха, в которой молярное отношение O₂:H₂S равно 5 (в 10 раз больше стехиометрического для окисления H₂S в серу), доводят до температуры 240°C, путем пропускания через подогреватель, затем инжектируют в реактор, поддерживаемый при этой температуре. Время контакта (при н.у.) вышеупомянутой смеси с катализатором, находящимся в реакторе, равно 4,3 с. Газообразный эфлюент, выходящий из реактора через трубопровод для отвода газов и имеющий температуру 240°C, охлаждают приблизительно до 130°C в конденсаторе для выделения серы, которую он содержит.

Степень конверсии H₂S, равная 100% в первые часы работы, после 15 ч работы еще имеет величину 99%. Выход серы, равный 94% в начале процесса, после 15 ч работы еще имеет величину 90%.

Пример 5.

Используя устройство, аналогичное использованному в примере 1, осуществляют окисление H₂S, присутствующего в газе, содержащем 1,7 об.% H₂S, 18 об.% H₂O и 80,3 об.% азота, действуя при температуре 210°C с использованием катализатора, состоящего из карбида кремния, несущего активную фазу, содержащую железо в форме окисульфида. Вышеупомянутый катализатор находится в форме гранул, имеющих диаметр 1 мм и длину 5 мм, имеет удельную поверхность, определенную методом БЭТ, 1 м²/г и содержит 5 мас.% железа.

Вышеупомянутый катализатор получают, как описано в примере 4, однако, используют носитель из карбида кремния с удельной поверхностью, равной 2 м²/г, стадию сульфирования осуществляют в течение 5 ч и третью стадию осуществляют при температуре 450°C.

В обрабатываемый газ, вводимый через трубопровод для подачи газов с производительностью 60 м³ (н.у.)/ч при температуре 40°C, через просечку с производительностью 30 м³ (н.у.)/ч в качестве газа, содержащего свободный кислород, добавляют воздух, причем этот воздух инжектируют при комнатной температуре. Смесь обрабатываемого газа и воздуха, в которой молярное отношение O₂:H₂S равно 6 (в 12 раз больше стехиометрического для окисления H₂S в серу), доводят до температуры 210°C, путем пропускания через подогреватель, затем инжектируют в реактор, поддерживаемый при этой температуре. Время контакта (при н.у.) вышеупомянутой смеси с катализатором, находящимся в реакторе, равно 4 с. Газообразный эфлюент, выходящий из реактора через трубопровод для отвода газов и имеющий температуру 210°C, охлаждают приблизительно до 130°C в конденсаторе для выделения серы, которую он содержит.

Степень конверсии H₂S, равная 100% после 2 ч работы, после 13 ч работы еще имеет величину 98%. Выход серы стабилизируется на величине 94% после 2 ч работы и еще сохраняет эту величину после 13 ч работы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ прямого каталитического окисления в серу H₂S, содержащегося в небольшом количестве в газе, в котором вышеупомянутый газ, содержащий H₂S, и газ, содержащий свободный кислород, в таком количестве, чтобы молярное отношение O₂:H₂S изменялось в интервале от 0,05 до 15, приводят в контакт с катализатором селективного окисления H₂S в серу, который состоит из каталитически активной

фазы, ассоциированной с носителем на основе карбида кремния и образованной, по меньшей мере, одним соединением, по меньшей мере, одного переходного металла, действуя при температурах, выше точки росы серы, образующейся при окислении H_2S , отличающийся тем, что активная фаза катализатора образована, по меньшей мере, одним окисульфидом, по меньшей мере, одного металла, выбираемого среди железа, меди, никеля, кобальта, хрома, молибдена и вольфрама.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что металл, образующий в форме окисульфида активную фазу катализатора окисления, представляет собой железо или смесь железа и, по меньшей мере, одного из следующих металлов: медь, никель, кобальт, хром, молибден или вольфрам, причем вышеупомянутая смесь предпочтительно состоит большей частью из железа.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакцию окисления H_2S в серу осуществляют при температурах выше $180^\circ C$ и не превосходящих $500^\circ C$.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакцию окисления H_2S в серу осуществляют при температурах, составляющих от 190 до $300^\circ C$ и, более конкретно, от 200 до $260^\circ C$.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что носитель из карбида кремния катализатора окисления составляет, по меньшей мере, 40% и, более конкретно, по меньшей мере, 50% от массы вышеупомянутого катализатора.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что активная фаза катализатора окисления, в расчете на массу металла составляет от 0,1 до 20%, более конкретно от 0,2 до 15% и точнее от 0,2 до 7%, от массы вышеупомянутого катализатора.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что удельная поверхность катализатора, определенная методом БЭТ по адсорбции азота, принимает значения, изменяющиеся в интервале от $0,05$ до $600 \text{ м}^2/\text{г}$ более конкретно от $0,1$ до $400 \text{ м}^2/\text{г}$.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что газ, содержащий свободный кислород, используют в количестве, способном обеспечить молярное отношение $O_2:H_2S$, изменяющееся в интервале от 0,1 до 10, более конкретно от 2,5 до 8.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что реакцию окисления H_2S в серу осуществляют при температурах, составляющих от 200 до $260^\circ C$, с молярным отношением $O_2:H_2S$, изменяющимся в интервале от 3 до 7.

10. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что время контакта газообразной реакционной среды с катализатором окисления при нормальных условиях давления и температуры изменяется в интервале от 0,5 до 20 с, предпочтительно от 1 до 10 с.

11. Способ по одному из пп.1-10, отличающийся тем, что содержание H_2S в обрабатываемом газе составляет от 0,001 до 20 об.% и, более конкретно, от 0,005 до 10 об.%, совершенно особенно вышеупомянутое содержание изменяется в интервале от 0,01 до 5 об.%.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что катализатор окисления получают, осуществляя процесс, включающий в себя:

первую стадию, на которой получают окисленный предшественник катализатора, осуществляя сначала пропитку носителя из карбида кремния, посредством раствора или золя металла или металлов, желательного или желательных для активной фазы, в форме солей, затем высушивая пропитанный таким образом носитель и прокаливая высушенный продукт при температурах, изменяющихся в интервале от 250 до $500^\circ C$, действуя, в случае необходимости, в инертной атмосфере;

вторую стадию, на которой получают сульфированный предшественник катализатора, подвергая окисленный предшественник, полученный на первой стадии, сульфированию путем контактирования с сульфировующим агентом, состоящим из элементарной серы или/и газообразной смеси H_2S и инертного газа, действуя при температурах, составляющих от 250 до $500^\circ C$, в течение времени, достаточного для осуществления максимального сульфирования металла или металлов активной фазы катализатора; и

третью стадию, включающую приведение сульфированного предшественника, полученного на второй стадии, в контакт с газообразным кислородсодержащим потоком, образованным инертным газом-носителем, содержащим в объеме вышеупомянутого инертного газа от 0,1 до 40% кислорода и от 0 до 50% воды, при температурах ниже $500^\circ C$, в частности составляющих от 250 до $450^\circ C$, в течение времени, составляющего от 0,2 до 3 ч, более конкретно от 0,5 до 2 ч, чтобы образовать фазу окисульфида металла.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что окисление H_2S в серу осуществляют в одной или в нескольких реакционных зонах, причем катализатор окисления H_2S получают непосредственно в каждой зоне окисления как процесс, предшествующий осуществлению окисления H_2S , помещая в каждую зону окисления окисленный предшественник катализатора, полученный согласно первой стадии процесса получения, подвергая затем путем прямого воздействия в зоне окисления окисленный предшественник сульфированию для получения сульфированного предшественника и осуществляя затем окислительную обработку сульфированного предшественника при помощи газообразного кислородсодержащего потока с получением катализатора с фазой окисульфида, при этом сульфирование и окислительную обработку

осуществляют согласно второй стадии и третьей стадии процесса получения катализатора соответственно.

14. Способ по одному из пп.1-13, отличающийся тем, что, когда активность катализатора окисления в ходе стадии окисления H_2S падает ниже предварительно заданной пороговой величины, эффективность вышеупомянутого катализатора восстанавливают, подвергая дезактивированный катализатор окислительной обработке, которая заключается в приведении

вышеупомянутого дезактивированного катализатора в контакт с газообразным кислородсодержащим потоком, образованным инертным газом-носителем, содержащим, в объеме вышеупомянутого инертного газа от 0,1 до 40% кислорода и от 0 до 50% воды, при температурах ниже $500^{\circ}C$, в частности составляющих от 250 до $450^{\circ}C$, в течение времени, составляющего от 0,2 до 3 ч, более конкретно от 0,5 до 2 ч, чтобы вновь образовать фазу окисульфида металла.

