



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1291025** **A3**

(51) 4 С 01 В 17/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3478231/23-26

(22) 18.08.82

(31) 8115900

(32) 19.08.81

(33) FR

(46) 15.02.87. Бюл. № 6

(71) Сосьете Насьональ ЕЛФ

Акитэн (Продуксьон) (FR)

(72) Робер Вуатрен (FR)

(53) 661.217(088.8)

(56) Патент ФРГ № 3015800,

кл. С 01 В 17/04, 1980.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ ИЗ СЕРО-
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА

(57) Изобретение относится к катали-
тическим способам получения серы из
сероводородсодержащего газа и позво-
ляет упростить процесс. Способ со-
гласно изобретению заключается в том,
что H_2S -содержащий газ окисляют кис-
лородом воздуха при температуре до

700°C до получения газовой смеси с
соотношением $H_2S:SO_2=2:1$ в присутст-
вии катализатора, нанесенного на не-
щелочной огнеупорный окисел в коли-
честве 3-12% и представляющего собой
соединение металла, выбранного из
группы, содержащей железо, медь,
цинк, кадмий, хром, молибден, воль-
фрам, кобальт, никель, висмут, или
смесь соединения одного из указанных
металлов с палладием, платиной, ири-
дием и родием, взятыми в количестве
0,02-0,09 мас.%. В качестве соедине-
ния металла используют оксиды, суль-
фаты, нитраты, фосфаты, ацетаты. Вре-
мя контакта газовой реакционной сре-
ды с катализатором составляет 0,5-
10 с. Предлагаемый катализатор позво-
ляет работать при температуре до
700°C без значительного снижения его
активности. 2 табл.

(19) **SU** (11) **1291025** **A3**

Изобретение относится к каталитическим способам производства серы из кислого газа, содержащего сероводород до 20 об.%.
5

Целью изобретения является упрощение процесса окисления сероводорода за счет обеспечения возможности проведения его до 700 °С.

Способ согласно изобретению заключается в том, что сероводородсодержащий газ окисляют кислородом воздуха при температуре до 700 °С до получения газовой смеси с соотношением $H_2S:SO_2$, равным 2:1, в присутствии катализатора, нанесенного на нещелочной огнеупорный окисел в количестве 3 - 12% и представляющего собой соединение металла, выбранного из группы, содержащей железо, медь, цинк, кадмий, хром, молибден, вольфрам, кобальт, никель, висмут или смесь соединения одного из указанных металлов с палладием, платиной, иридием и родием, взятыми в количестве 0,02-0,09 мас.%. Полученную реакционную смесь далее охлаждают с выделением элементарной серы, а оставшуюся газовую смесь перерабатывают по методу Клауса.
10
15
20
25
30

Носитель катализатора, имеющий удельную поверхность не менее 5 м²/г, в частности 120-800 м²/г, выбирают из группы, содержащей диоксид кремния, оксиды титана, циркония, морденит, цеолит фожазит, фельерит, глинозем.
35

В качестве соединения металла используют оксиды, соли минеральных или органических кислот, например сульфаты, нитраты, фосфаты, ацетаты.

Время контакта газовой реакционной среды с катализатором составляет 0,5-10 с.
40

При содержании сероводорода в газовой смеси после окисления меньше 2 об.%.
45

Процесс Клауса осуществляют при температуре ниже точки росы серы (в пределах 80 - 160 °С), и сера, полученная в ходе реакции H_2S с SO_2 , осаждается на катализаторе. При этом катализатор периодически регенерируют продувкой бескислородным газом с температурой 200-400 °С.
50

Если же содержание H_2S в газовой смеси выше 2 об.%, то процесс Клауса проводят при температуре выше точки росы серы, в пределах 200-450 °С.
55

Пример 1. Способ осуществляют на пилотной установке, содержащей следующие элементы: реактор окисления с неподвижным слоем, содержащий 600 кг предлагаемого катализатора окисления, причем этот реактор оборудован трубопроводом подачи смеси кислого газа и воздуха и трубопроводом вывода эфлюента окисления; косвенный теплообменник газ/газ, один из контуров теплообмена смонтирован последовательно на трубопроводе подачи смеси кислого газа и воздуха, другой контур - последовательно с трубопроводом вывода эфлюента окисления; реактор восстановления с неподвижным слоем, содержащий 1200 кг противокислительного катализатора в форме шариков диаметром 4 - 5 мм, состоящих из активированного глинозема, пропитанного сульфатом железа (4 вес.% железа от веса прокаленного катализатора); вход реактора соединен с трубопроводом выхода эфлюента окисления через соответствующий контур теплообменника; систему каталитических конверторов, содержащую два каталитических конвертора и конденсатор серы, охлаждаемый парами воды, причем каждый из конверторов содержит 1800 кг одного катализатора КЛАУС, состоящего из активированного глинозема в форме шариков диаметром 4 - 6 мм, конверторы и конденсатор серы установлены таким образом, что выход реактора восстановления сообщается поочередно с входом одного или другого конвертора, а последние соединены последовательно через конденсатор серы; печь, вход которой соединен с выходом группы каталитического преобразования.
5
10
15
20
25
30
35
40

В качестве катализатора окисления используют катализатор, полученный пропиткой шариков диаметром 4 - 6 мм, из двуокиси кремния с удельной поверхностью 240 м²/г сульфатом железа, причем этот катализатор содержит 5 вес.% железа по отношению к весу обожженного катализатора.
45
50

Обрабатываемый кислый газ является продуктом газификации угля и имеет следующий состав, об.%: H_2S 1,5; CO_2 91,5; H_2O 7.
55

К кислому газу, поступающему с расходом 1000 м³/ч (стандартное условие), добавляют воздух с расходом 35,7 м³/ч и полученную газовую смесь

предварительно нагревают до 250°C путем пропускания через теплообменник, затем вводят в реактор окисления. Время контакта газовой смеси с катализатором окисления 2 с (стандартное условие), и температура внутри каталитического слоя 315°C.

Эфлюент из реактора окисления содержит сероводород и двуокись серы в молярном отношении сероводорода к двуокиси серы, равном 2:1, а также 10 об.ч. на млн. свободного кислорода и парообразную серу, количество которой соответствует степени конверсии сероводорода в серу, равной 40%.

Эфлюент при 315°C проходит в теплообменник, где часть его тепла используется для предварительного нагревания смеси кислорода газа и воздуха. Охлажденный эфлюент проходит затем через реактор восстановления, где он освобождается от остаточного кислорода. Время контакта катализатора восстановления с охлажденным эфлюентом ~4 с.

Реакционную смесь, содержащую сероводород, двуокись серы и пары серы, поступающую из реактора восстановления, пропускают через конвертор, работающий в режиме регенерации, чтобы произвести продувку катализатора, заполненного серой, содержащейся в конверторе, причем эту продувку при 300°C и времени контакта газ/катализатор ~6 с. Газ, содержащий серу, выходит из конвертора регенерации, проходит затем через конденсатор серы, охлаждаемый парами воды, где охлаждается до ~150°C и освобождается от серы, которую он содержал, в результате конденсации. Охлажденный газ, который содержал сероводород и двуокись серы, а также незначительное количество паров серы, пропускают через каталитический конвертор, работающий в режиме реакции Клауса, системы каталитических конверторов, работающей при 150°C, с временем контакта газ/катализатор ~6 с для образования серы в результате реакции сероводорода и двуокиси серы, причем эта сера осаждается на катализаторе.

Остаточные газы, выходящие из конвертора в режиме реакции Клауса, направляют на термическое озонение, и дым, образующийся в результате озонения, содержащий незначительное количество двуокиси серы как единст-

венного соединения серы, выбрасывают в атмосферу через дымоходную трубу.

Остаточные газы, выходящие из группы каталитических конверторов, содержат не более 936 об.ч. на млн. общего количества серы, а именно H_2S , SO_2 , пузырчатой или парообразной серы, что соответствует общему преобразованию сероводорода в серу 93,5%.

Примеры осуществления способа представлены в табл. 1.

Пример 2. На установке, аналогичной той, которая использована в примере 1, проводят ряд испытаний по обработке кислотного газа следующего состава, об. %: H_2S 14; CO_2 80; H_2O 6.

В качестве катализатора окисления используют 600 кг катализатора, различного в каждом испытании, который приготавливают путем пропитки шариков кремнезема диаметром 4 - 6 мм (удельная поверхность 130 м²/г) водным раствором одного или нескольких соединений металлов, выбираемых из группы Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co, Ni, Bi, Pt, Ir и Rh, с последующей сушкой пропитанных шариков при 110°C и прокаливанием при 460°C.

Характеристики противокислительного катализатора, находящегося в реакторе восстановления, и катализатора КИАУС, присутствующего в каждом конверторе батареи каталитической конверсии, а также количества этих катализаторов соответствуют описанным в примере 1.

К кислому газу, поступающему с расходом 1000 м³/ч (стандартные условия) добавляют 350 м³/ч воздуха и полученную газообразную смесь предварительно подогревают до 200°C, пропуская через теплообменник, затем в реактор окисления. Время контактирования газовой смеси с катализатором окисления 2 с (стандартные условия), температура в слое катализатора 700°C при каждом испытании.

Эфлюент из реактора окисления подают в реактор восстановления, затем в батарею каталитической конверсии, после чего - в печь для прокаливания при рабочих условиях, соответствующих описанным в примере 1.

В табл. 2 приведены примеры осуществления способа.

Предлагаемый катализатор позволяет работать при температурах до 700°C без значительного снижения его активности и тем самым упрощает стадию окисления H_2S за счет исключения после охлаждения на эту стадию для снижения температуры процесса.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения серы из сероводородсодержащего газа, включающий окисление последнего кислородсодержащим газом до получения газовой смеси с соотношением $H_2S:SO_2$, равным 2:1, при повышенной температуре в присутствии катализатора, нанесенного в количестве 3 - 12 мас.% на нещелочной

огнеупорный окисел, охлаждение продуктов окисления с выделением полученной элементарной серы и последующую переработку оставшейся газовой смеси по методу Клауса, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса окисления за счет возможности проведения его до 700°C, в качестве катализатора используют соединение металла, выбранного из группы, содержащей железо, медь, цинк, кадмий, хром, молибден, вольфрам, кобальт, никель, висмут, или смесь соединений одного из указанных металлов с соединением металла из группы, включающей палладий, платину, иридий и родий, взятым в количестве 0,02-0,09 мас.% в пересчете на металл.

Т а б л и ц а 1

Катализатор окисления				Реакция окисления				Общий выход серы, %
подложка	пропитыва- ющее соеди- нение	активный металл		удельная поверхность, м ² /г	выход серы окисл., %	молярное соотношение	содерж. свободного O ₂ в эфлюен- те, %	
		вид	содержание, %					
TiO ₂	FeSO ₄	Fe	4	115	39	2:1	12	93,3
TiO ₂	FeSO ₄ + H ₂ PtCl ₆	Fe+Pt	4+0,03	110	40	2:1	9	93,4
SiO ₂	Cu ₂ Cl ₂	Cu	6	200	37	1,98:1	11	93
SiO ₂	Cu ₂ Cl ₂ + + H ₂ PtCl ₆	Cu+Pt	6+0,04	200	38	1,99:1	10	93,1
TiO ₂	ZnCl ₂	Zn	3,5	115	38	1,96:1	12	93,1
SiO ₂	CdCl ₂	Cd	3	205	39	2:1	11	93,2
TiO ₂	Хромистая кислота	Cr	4,5	105	38	1,99:1	12	93
SiO ₂	Молибдат аммония	Mo	7	205	38,5	2:1	11	93,2
TiO ₂	Вольфрамовая кислота	W	8	100	37	1,96:1	10	93,1
SiO ₂	Co(NO ₃) ₂	Co	5,3	210	38	1,99:1	10	93,2
TiO ₂	Ni(NO ₃) ₂	Ni	6,5	110	37	1,99:1	9	93,2
SiO ₂	Bi(NO ₃) ₃	Bi	12	200	38	2:1	10	93,3
SiO ₂	FeSO ₄ + Rh(NO ₃) ₃	Fe+Rh	5,5+0,06	205	39	2:1	7	93,4
SiO ₂	FeSO ₄ + IrCl ₄	Fe+Ir	5,5+0,09	200	39,5	2:1	8	93,4

Т а б л и ц а 2

Катализатор окисления				Реакция окисления				Общий выход серы, %
подложка	пропитываемое соединение	активный металл		удельная поверх- ность, м ² /г	выход серы окисл. (%)	молярное со- отношение H ₂ S:SO ₂	содержание свободного O ₂ в эфлюен- те, %	
		вид	содержание, %					
TiO ₂	FeSO ₄	Fe	4	115	25	2:1	21	93
TiO ₂	FeSO ₄ + H ₂ PtCl ₆	Fe+Pt	4+0,03	110	27	2:1	20	93,2
SiO ₂	Cu ₂ Cl ₂	Cu	6	200	21	1,98:1	24	92,7
SiO ₂	CuCl ₂ + H ₂ PtCl ₆	Cu+Pt	6+0,04	200	22	1,96:1	26	92,8
TiO ₂	ZnCl ₂	Zn	3,5	115	24	1,9:1	22	92,8
SiO ₂	CdCl ₂	Cd	3	205	22	2,02:1	28	92,6
TiO ₂	Хромовая кислота	Cr	4,5	105	23	1,99:1	23	92,8
SiO ₂	Молибдат аммония	Mo	7	205	21	2,03:1	27	92,6
TiO ₂	Вольфрамовая кислота	W	8	100	24,5	1,99:1	25	92,9
SiO ₂	Co(NO ₃) ₂	Co	5,3	210	20	1,96:1	29	92,6
TiO ₂	(NO ₃) ₂	Ni	6,5	110	24	1,98:1	23	92,7
SiO ₂	Bi(NO ₃) ₂	Bi	12	200	20,5	2,02:1	28	92,6
SiO ₂	FeSO ₄ + Rh(NO ₃) ₂	Fe+Rh	5,5+0,06	205	22,5	2:1	26	92,8
SiO ₂	FeSO ₄ + IrCl ₄	Fe+Ir	5,5+0,09	200	22,5	2,01:1	27	92,8

Составитель Л. Темирова

Редактор Л. Веселовская

Техред М. Ходанич

Корректор Т. Колб

Заказ 7921/60

Тираж 456

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4