

ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА, С ПОЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ

© А. А. Эльмурзаев, С. С. Юсупов, П. С. Цамаева, Н. Д. Айсунгуров
ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

Экономической составляющей нашей страны была и остается топливно-энергетическая промышленность, в частности нефтегазовая отрасль промышленности. Снижение объемов добычи жидких углеводородов из-за истощения огромного количества эксплуатируемых скважин заставляет искать пути решения возникающих проблем. Одним из решений такого рода проблем видится увеличение числа эксплуатации нефтегазовых скважин, которые сталкиваются с проблемами из-за высокого содержания в составе вредных компонентов, в частности сероводорода. Ведущие нефтяные компании имеют свое видение решения этих проблем. Исследования ученых в этой области предлагают свои решения подобного рода вопросов. Одним из таких предложений является разработка технологии утилизации сероводорода путем окисления газов кислородом воздуха на твердых катализаторах. В статье предлагается метод выделения серы из высококонцентрированного сероводородсодержащего газа в кипящем слое катализатора. Авторами проведены испытания предлагаемого метода на опытной установке и даны рекомендации по проведению такого рода исследований.

Ключевые слова: химические процессы, сероводород, окисление, катализатор, сорбционные процессы, реактор, конденсация.

В настоящее время известно большое число методов очистки газов от H_2S . Методы очистки газов от сероводорода классифицируются по физико-химической природе этих методов. Эти методы могут быть объединены в 2 группы: сорбционные и химические.

Отличительной особенностью сорбционных методов является то, что в процессе удаления H_2S из газа он не подвергается химическим превращениям, вследствие чего в процессе регенерации сероводород выделяется в неизменном виде.

В зависимости от того, поглощается H_2S поверхностью или объемом сорбента, эти методы, в свою очередь, могут быть разделены на абсорбционные и адсорбционные. В абсорбционных методах широкое применение нашли жидкие сорбенты, в первую очередь алканолamines, а в адсорбционных – твердые сорбенты (цеолиты, активированные угли).

Как абсорбция, так и адсорбция могут вызываться вандерваальсовскими силами (физическая сорбция) или силами химической природы (хемосорбция).

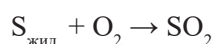
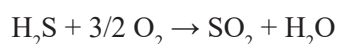
Большую группу образуют химические методы очистки газов от сероводорода, особенностью которых является то, что в процессе очистки газов H_2S подвергается химическим превращениям, в результате которых образуются элементарная сера или серосодержащие вещества. В основу этих методов могут быть положены реакции разложения, связывания или окисления сероводорода.

В результате разложения из сероводорода получаются водород и элементарная сера по реакции: $H_2S \rightarrow H_2 + S$, которая может быть осуществлена за счет высоких температур, облучения или электролиза [1].

В отличие от реакции Клауса реакция окисления сероводорода кислородом в серу имеет вид $H_2S + 1/2 O_2 = 1/n S_n + H_2O$ и является необратимой. Также она не имеет ограничений по термодинамике и теоретически протекает полностью. Расчет теплового эффекта и константы фазового равновесия реакции окисления сероводорода кислородом воздуха показывает, что константа равновесия реакции окисления сероводорода кислородом

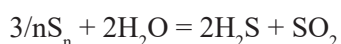
в интервале температур 25-727 °С оказывается в среднем на 10 порядков больше реакции окисления сероводорода сернистым ангидридом. Полученные константы равновесий для реакций окисления сероводорода кислородом изменяются в пределах 10^{21} - 10^{14} , что свидетельствует о практически полном протекании реакции в сторону образования элементарной серы.

На практике протекание такого рода реакции с достижением высокого процента выхода серы сталкивается с рядом трудностей. В первую очередь реакция окисления сероводорода в серу эффективно протекает лишь температурном интервале (203-327°С). Верхняя точка предела температуры обусловлена только возможностью гомогенного протекания реакции окисления сероводорода в SO_2 . Нижний предел температуры обусловлен уменьшением скорости окисления за счет конденсации серы на поверхности катализатора. Параллельно основной реакции, на поверхности катализатора возможно протекание и других реакций, способствующих снижению выхода серы. Соответственно снижается в целом эффективность процесса.



В качестве газового потока, содержащего капельную серу, использованы отходящие газы с установки получения элементарной серы на Ново-Уфимском НПЗ.

Концентрация паров воды в отходящих газах с установки Клауса достигает 40 об. %. Этот факт может отрицательно влиять на выход серы, так как возможно протекание обратной реакции процесса Клауса:



Проведенный анализ влияния реакции процесса Клауса на реакцию окисления сероводорода кислородом воздуха, с учетом зависимости от температуры протекания процесса, формы образующейся серы, концентрации водяных паров в реакционной смеси, позволяет установить, что активные катализаторы в процессе Клауса обеспечат высокую селектив-

ность окисления сероводорода в серу только в узком интервале [2].

На основании исследованных особенностей реакции взаимодействия сероводорода с кислородом воздуха, эффективным будет считаться катализатор избирательного окисления сероводорода в серу, который обеспечит большой вывод серы в интервале температур 200-300 °С, должен удовлетворять следующим требованиям:

- максимально высокое селективное превращение сероводорода в серу в интервале температур 200-300 °С;
- минимальное образование SO_2 даже при избыточном кислороде;
- отсутствие каталитической активности в реакции Клауса, а также низкая чувствительность в реакционной смеси к присутствию воды;
- термическая и химическая стабильность, а также длительный срок службы при сохранении показателей активности и селективности.

Таким образом, можно сделать заключение, что исследования разных ученых по изучению убывания каталитической активности в реакции окисления сероводорода кислородом в целом совпадают. Отличия, которые имеют место быть, объясняются различием условий проведения экспериментов, а также различным состоянием изучаемых оксидов в реакционной среде.

В процессе прямого окисления сероводорода в серу в газожидкостной смеси некоторыми авторами рекомендуется применение катализатора из оксида железа с добавками оксидов меди и марганца. Эти компоненты наносятся на силикатный носитель. Если исключить присутствие паров воды в широком диапазоне температур и времени контакта в процессе окисления сероводорода в серу, катализатор обеспечивает 100% конверсию сероводорода и селективность по сере не менее 98%. Присутствие воды в процессе приводит к снижению конверсии сероводорода, а также снижает селективную составляющую реакции.

Стоит отметить тот факт, что с использованием катализаторов прямого окисления по

всему миру в настоящее время эксплуатируется свыше 25 установок.

Однако остается актуальным процесс усовершенствования катализаторов селективного окисления сероводорода в серу. Одним из важных моментов, на которые необходимо сделать акцент, является то, что катализаторы должны обеспечивать выход серы не менее 80%, быть механически, термически и химически стабильными, а также дешевыми.

Одним из перспективных направлений сероводородсодержащих газов является процесс каталитического окислительного превращения сероводорода в элементную серу в газовой форме на твердых катализаторах. При концентрации сероводорода выше 5% об. возникают трудности проведения процесса окисления в стационарном слое катализатора из-за значительной экзотермической реакции. Поэтому предлагается проводить окисление высококонцентрированного сероводородсодержащего газа в несколько стадий с отдельной подачей кислорода на каждую каталитическую ступень. Нами предлагается проводить прямое окисление газа высококонцентрированного сероводородсодержащего газа до 50% об. в

одну стадию в кипящем слое сферического катализатора, что позволяет достигнуть высокую степень очистки газа (до 99,5%) и значительно упростить процесс. Для отработки предложенной технологии утилизации сероводорода разработана и смонтирована установка с реактором на 20 л катализатора (рис. 1). Сырьем опытной установки является сероводородсодержащий газ с концентрацией сероводорода 94-95%, поступающий с промышленной установки аминной очистки нефтезаводских газов с давлением 0,04 МПа, которые контролируются по манометру. Расход газа регулируется клапаном и регистрируется расходомером на щите операторной. На установке предусмотрена возможность очистки сероводородсодержащих газов в широком диапазоне концентраций, что достигается смешиванием высококонцентрированного сероводорода (95% об.) с топливным газом из заводской сети [3].

В отличие от процесса Клауса, имеющего три ступени проведения процесса – одну термическую и две каталитические, предлагаемый процесс осуществляется в одну стадию. Это позволяет значительно сократить объем капитальных вложений на строительство подобных

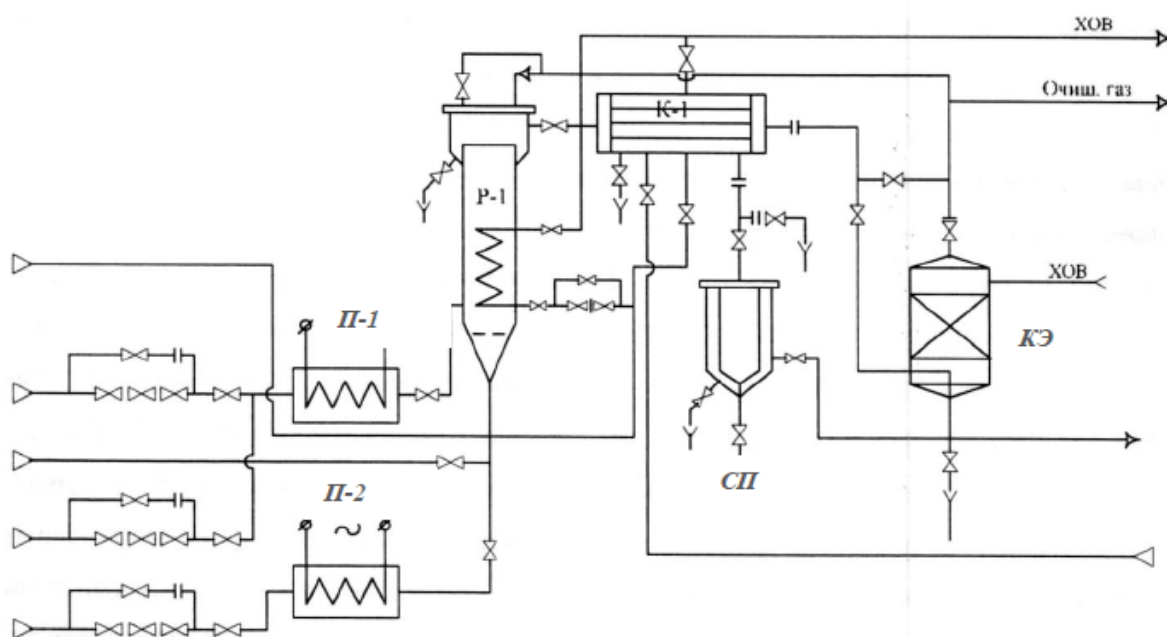


Рис. 1. П-1, П-2 – пусковые печи; Р-1 – реактор; К-1 – конденсатор серы; СП – сероприемник; КЭ – контактный экономайзер.

установок, уменьшить выбросы сероводорода и окислов серы по всей технологической линии. Процесс прямого окисления сероводорода в элементарную серу позволит создать компактные установки на незначительные объемы серосодержащих газов с различной концентрацией сероводорода, исключить строительство дорогостоящих установок. Следует отметить, что предлагаемый процесс возможно использовать на заводах, на промыслах и не требует дополнительного обслуживающего персонала, а также не имеет ограничений по климатическим условиям. Процесс полностью обеспечивается паром за счет собственных ресурсов, характеризуется отсутствием стоков, позволяет в 10 и более раз сократить вредные выбросы в окружающую среду.

Основным потребителем серы является сернокислотная промышленность. Также сера используется и в сельском хозяйстве в качестве удобрений, при изготовлении медицинских ин-

струментов, резинотехнической промышленности. С недавних пор сера применяется при изготовлении серобетонов, строительных конструкций, при укладке дорожных покрытий, блоков из пеносеры в качестве теплоизоляции. Однако применение серы в таких областях промышленности не носит глобальный характер и в нетрадиционных областях занимает пока невысокий процент использования.

В последние годы в мировом масштабе цены на комовую и жидкую серу упали, тогда как цены на специальные виды серы практически не изменились.

ВНИИГАЗом проводятся работы по трем основным направлениям переработки газовой серы с целью получения дефицитных для России новых товарных форм серы: молотой и полимерной для шинной и резинотехнической промышленности, а также особо чистой для радиоэлектронной и медицинской промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селективное окисление сероводорода кислородом воздуха / *Каршиев М. Т., Дусткобилов Э. Н., Нейматов Х. И., Бойтемиров О. Э.* // Международный академический вестник. № 5 (37). Уфа, 2019. С. 70-73.
2. *Эльмурзаев А. А.* Разработка методов улавливания аэрозольной серы и усовершенствование технологии прямого окисления сероводорода на твердых катализаторах: дисс... кан. тех. наук: 05.17.07 АГТУ. Астрахань, 2006. 154 с.
3. *Юсупов С. С., Исмагилова З. Ф., Эльмурзаев А. А.* Экспериментальная установка для исследования процесса очистки газа от сероводорода // Труды Грозненского государственного нефтяного института. Вып. 7. 2007. С. 219-222.
4. *Вольпова Е. Г., Шальковский Н. Г.* Обобщение опыта работы промышленных установок сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами // Химия и технология топлив и масел. 1966. № 8. С. 6-11.
5. Сернокислотное алкилирование изобутана бутиленами при различных способах питания контакторов / *Вольпова Е. Г., Шальковский Н. Г., Жуков И. С., Пицхелаури В. А., Пинчевская С. И.* // Химия и технология топлив и масел. 1962. № 3. С. 13-17.

THE OXIDATION PROCESS OF HYDROGEN SULPHIDE WITH OXYGEN OF AIR, WITH PRODUCTION OF ELEMENT SULFUR

© A. A. Elmurzaev, S. S. Yusupov, P. S. Tsamaeva, N. D. Aisungurov
GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

The economic component of our country has been and remains the fuel and energy industry, in particular the oil and gas industry. The decline in liquid hydrocarbon production, due to the depletion of a huge number of exploited wells, makes us look for ways to solve the problems that arise. One of the solutions to this kind of problems seems to be an increase in the number of oil and gas wells that encounter problems due to the high content of harmful components, in particular hydrogen sulfide. Leading oil campaigns have their own vision for solving these problems. Researches of scientists in this area offer their solutions to this kind of issues. One of such proposals is the development of technology for the utilization of hydrogen sulfide by oxidizing gases with atmospheric oxygen on solid catalysts. The article proposes a method for the separation of sulfur from highly concentrated hydrogen sulfide-containing gas in a fluidized bed of catalyst. The authors tested the proposed method in a pilot plant and made recommendations for conducting this kind of research.

Keywords: chemical processes, hydrogen sulfide, oxidation, catalyst, sorption processes, reactor, condensation.

REFERENCES

1. Karshiev, M. T, Dustkobilov, E. N, Nematov, Kh. I. and Boytemirov, O. E. (2019) "Selektivnoe okislenie serovodoroda kislorodom vozdukh" // *Mezhdunarodnyi akademicheskii vestnik*. [Selective oxidation of hydrogen sulfide by atmospheric oxygen // International Academic Bulletin]. №. 5 (37). Ufa. pp. 70-73.
2. Elmurzaev, A. A. (2006) *Razrabotka metodov ulavlivaniya aerazol'noi sery i usovershenstvovanie tekhnologii pryamogo okisleniya serovodoroda na tverdykh katalizatorakh: diss... kan. tekhn. nauk: 05.17.07 AGTU*. [Development of methods for the capture of aerosol sulfur and improvement of the technology of direct oxidation of hydrogen sulfide on solid catalysts: abstract of Ph. D. Thesis: 05.17.07 ASTU]. Astrakhan. p. 154
3. Yusupov, S. S, Ismagilova, Z. F. and Elmurzaev, A. A. (2007). 'Eksperimental'naya ustanovka dlya issledovaniya protsessa ochildki gaza ot serovodoroda'. *Trudy Groznenskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta*. [An experimental setup for studying the process of gas purification from hydrogen sulfide. Proceedings of the Grozny State Oil Institute]. Vol. 7. pp. 219-222
4. Volpova, E. G. and Shalkovsky, N. G. (1966) 'Obobshchenie opyta raboty promyshlennykh ustanovok sernokislotnogo alkilirovaniya izobutana butilenami' *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. [Synthesis of Experience of Industrial Installations of Sulfuric Acid Alkylation of Isobutane by Butylene. Chemistry and Technology of Fuels and Oils]. №8. pp. 6-11.
5. Volpova, E. G., Shalkovsky, N. G., Zhukov, I. S., Pizhelauri, V. A. and Pinchevskaya, S. I. (1962) 'Sernokislotoe alkilirovanie izobutana butilenami pri razlichnykh sposobakh pitaniya kontaktorov'. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. [Sernoacid alkylation of isobutane with butylene in various ways of feeding contactors. Chemistry and technology of fuels and oils]. №3. pp. 13-17.