

ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНОЕ КОЛИЧЕСТВО СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА УДАЛЯЕТСЯ НА ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ ПЕРЕД ПОДАЧЕЙ В МАГИСТРАЛЬНЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИИ ТРУБ И ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОЙ СЕРЫ. СОГЛАСНО ДЕЙСТВУЮЩИМ НОРМАТИВАМ МАКСИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ СЕРОВОДОРОДА В НЕМ НЕ ДОЛЖНО ПРЕВЫШАТЬ 0,020 Г/М³, А МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ – 0,036 Г/М³. ПОЭТОМУ БОЛЬШИНСТВО ПОТРЕБИТЕЛЕЙ ПОЛУЧАЕТ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ, СОДЕРЖАЩИЙ БОЛЕЕ 0,5 МГ/НМ³ ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА СЕРЫ (ПРЕДЕЛЬНАЯ НОРМА ДЛЯ ГАЗА, ПОСТУПАЮЩЕГО НА ПЕРВИЧНЫЙ РИФОРМИНГ АГРЕГАТА ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА). СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДО ТРЕБУЕМОГО УРОВНЯ ОБЕСПЕЧИВАЕТ УЗЕЛ ТОНКОЙ СЕРООЧИСТКИ, НАХОДЯЩИЙСЯ В ГОЛОВНОЙ ЧАСТИ АГРЕГАТОВ. КАКИЕ СРЕДСТВА ИСПОЛЬЗУЮТСЯ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ЭТОЙ ЦЕЛИ?

THE BIGGEST PART OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IS REMOVED FROM NATURAL GAS AT GAS PROCESSING PLANTS BEFORE SUPPLYING TO MAIN PIPELINES FOR PIPES CORROSION PREVENTION AND COMMERCIAL SULFUR PRODUCTION. ACCORDING TO THE CURRENT STANDARDS, THE MAXIMUM CONTENT OF HYDROGEN SULPHIDE IN IT SHOULD NOT EXCEED 0.020 G/M³, AND OF SOUR SULFUR - 0.036 G/M³. THAT IS WHY MOST CONSUMERS GET NATURAL GAS CONTAINING MORE THAN 0.5 MG/NM³ OF THE TOTAL AMOUNT OF SULFUR (THE LIMIT FOR THE GAS ENTERING THE PRIMARY REFORMING OF THE AMMONIA PRODUCING PLANT). REDUCTION OF THE SULFUR CONTENT TO THE REQUIRED LEVEL IS ENSURED BY THE FINE DESULFURIZATION UNIT LOCATED IN THE HEAD PART OF THE PLANTS. WHAT MEANS ARE USED FOR ACHIEVING THIS GOAL?

Ключевые слова: содержание серы, природный газ, очистка газа, сернистые соединения, сероочистка.

Афанасьев Сергей Васильевич,
кандидат химических наук, доктор
технических наук, профессор
ФГБОУ «Тольяттинский госуниверситет»

**Садовников Андрей
Александрович,**
генеральный директор
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Гартман Владимир Леонидович,
кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Дульнев Алексей Викторович,
кандидат технических наук, технический
директор
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Обысов Анатолий Васильевич,
ведущий специалист
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Методы очистки метана от сероводорода и меркаптанов

Абсорбционные и адсорбционные методы [6]

При взаимодействии меркаптанов RSH со щелочами в присутствии O₂ и CO₂, которые всегда, хоть и в небольших количествах, находятся в газах, образуются ди- и поли-сульфиды, плохо растворимые в абсорбенте. Нейтральные по характеру сероокись углерода, органические сульфиды RSR' (и ряд других соединений) растворяются в этих абсорбентах, хотя их сорбционная способность значительно меньше, чем у RSH. Наличие в газах CO₂ выше 0,1–0,3% приводит к ее преимущественному растворению, значительно снижая абсорбцию RSH. В природных газах содержание CO₂, как правило, выше 0,7%, что затрудняет использование этих методов для тонкой очистки. Методы неэффективны также для очистки от тиофена C₄H₄S и его производных.

Для очистки от кислых сернистых веществ широко используются также растворы моно- и диэтаноламина с различными активирующими добавками, такими, как N-метилпирролидон-2, дипропаноламин и др.

Значительное распространение получили адсорбционные методы. Они основаны на избирательном поглощении (адсорбции) сернистых соединений твердыми сорбентами. Как правило, адсорбцию ведут при температуре 20–50 °C и



повышенном давлении, а регенерацию (десорбцию) насыщенного сернистыми веществами адсорбента – при низком давлении и температуре 100–350 °С. Для регенерации через слой адсорбента пропускается какой-либо из инертных газов, малосернистый природный или нефтяной газ, водяной пар и др. [5–7].

В ряде случаев одновременно с адсорбцией протекают каталитические реакции, вследствие чего сернистые вещества превращаются в элементарную серу, которую извлекают при регенерации и затем используют.

В качестве адсорбента применяют активированный уголь марок AP-3, СКТ-1 и других, а также уголь с добавками щелочи. При этом, наряду с очисткой от сернистых веществ, из газов извлекаются также бензол и толуол, которые затем выделяют при регенерации.

Для очистки многосернистых природных и нефтяных газов большое распространение в качестве адсорбентов получили молекулярные сита (цеолиты) марок СаА и особенно NaX. Их адсорбционная емкость в большей мере зависит от содержания в газах H₂O, CO₂ и высших углеводородов, условий эксплуатации и степени очистки и колеблется в пределах от 2 до 18%.

Существенное влияние на емкость цеолитов по сернистым соединениям оказывает присутствие в газе паров тяжелых углеводородов. По степени сорбируемости на цеолитах соединения, входящие в состав природного газа, могут быть расположены в ряд: H₂O > RSH > H₂S > COS > CO₂.

Основная проблема адсорбционной очистки газа на цеолитах от сероводорода в присутствии CO₂ состоит в том, что при адсорбции CO₂ и H₂S происходит образование серооксида углерода (COS) по реакции:



Хотя константа равновесия этой реакции невелика и составляет 6,6·10⁻⁶ при 298 К, однако практически полное удаление паров H₂O в лобовом слое цеолита сдвигает равновесие вправо, и это приводит к образованию значительных концентраций COS. Регенерация цеолитов производится азотом, малосернистым природным или нефтяным газом, причем в газах регенерации (регенератах) содержание сернистых веществ возрастает в 5–10 раз по сравнению с исходным. Кроме углей и цеолитов, в процессе очистки применяются также окись алюминия, бокситы, алюмосиликаты и др. Преимуществом адсорбционных методов является возможность проведения процесса при низких температурах, а также тонкая очистка газов не только от сероводорода, меркаптанов, органических сульфидов, но и от таких трудноудаляемых другими способами веществ, как тиофен и его производные.

Этот метод имеет и ряд существенных недостатков. Практически во всех газах имеется определенное количество паров H₂O, CO₂, высших углеводородов, хорошо адсорбируемых углями и цеолитами, что снижает сероемкость адсорбентов. Периодический процесс очистки требует установки нескольких параллельно работающих колонн: на одних производится поглощение сернистых веществ (стадия адсорбции), а на других – регенерация адсорбентов.

Хемосорбционные и каталитические методы

Недостатки, присущие абсорбционным и адсорбционным методам, заставляют использовать более универсальные каталитические и хемосорбционные способы.

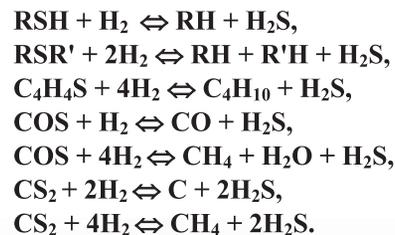
Их можно разделить на следующие группы:

а) **каталитическую**: сероорганические вещества подвергаются гидрогенолизу до насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2} и H₂S, деструкции (крекингу) с образованием ненасыщенных углеводородов C_nH_{2n} и H₂S, гидролизу с отщеплением H₂S и его окислением до SO₂;

б) **хемосорбционную**: происходит взаимодействие сернистых веществ с металлами или их оксидами с образованием сульфидов металлов;

в) **хемосорбционно-каталитическую**: в первой ее стадии протекают хемосорбционные процессы, во второй после частичного сульфидирования контакта – одновременно хемосорбционные и каталитические процессы на образовавшихся сульфидах металлов как на катализаторах, а в третьей после полного осернения – только каталитические процессы.

Наибольшее распространение среди каталитических методов получили способы гидрогенолиза сероорганических веществ [5–9]. Для этой цели широко используются катализаторы на основе Ni, Mo, Co, W и др. При этом в области температур 300–450 °С могут идти следующие реакции:



Широкое распространение для гидрообессеривания получили катализаторы на основе элементов VI и VIII групп.



В основном используются Со или более дешевый Ni (3–5%) и Мо (10–15%), нанесенные на активную γ -Al₂O₃. Для устойчивой работы катализаторов необходимо, чтобы в газе было не менее 5% (желательно 9–11%) водорода. Наличие в очищаемом газе СО и СО₂ в количестве 1–2% не влияет на процесс очистки.

Упрощенный подход к расчету стадии гидрирования состоит в следующем [5, 20]. Считая, что: а) порядок реакции по органической суммарной сере – первый; б) температура по ходу газа постоянная; в) в слое катализатора происходит идеальное вытеснение, получим:

$$V = k/\ln(c_{\text{вх}}/c_{\text{вых}}),$$

где V – объемная скорость газового потока; k – константа скорости; $c_{\text{вх}}$ и $c_{\text{вых}}$ – входное и выходное содержания органической суммарной серы, соответственно.

При разных входных содержаниях $c_{1\text{вх}}$ и $c_{2\text{вх}}$ для соответствующих им объемных скоростей V_1 и V_2 , при которых значения $c_{\text{вых}}$ одинаковы, имеем:

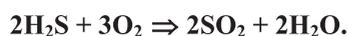
$$V_2 / V_1 = \ln(c_{1\text{вх}}/c_{\text{вых}}) / \ln(c_{2\text{вх}}/c_{\text{вых}}).$$

При допустимом содержании органической серы после стадии гидрирования 1 мг/м³, номинальном значении $c_{1\text{вх}} = 80$ мг/м³, фактическом максимальном разовом содержании (ОАО «Метафракс», г. Губаха, Пермской обл., см. раздел 3) $c_{2\text{вх}} = 11,1$ мг/м³, $V_1 = 1650$ ч⁻¹ (номинальная нагрузка аппарата гидрирования), получим для максимально допустимой объемной скорости гидрирования при реальном содержании серы $V_2 \approx 3000$ ч⁻¹. Более активного катализатора, с более высоким значением k , можно загрузить еще меньше.

Этот подход оправдал себя при разработке в ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» оптимальных загрузок узлов сероочистки.

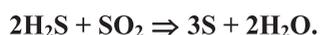
В последние годы все более широкое распространение в очистке от сероводорода газов с его высоким содержанием (природный газ на месторождениях, попутные газы нефтедобычи и заводские газы нефтепереработки и т.п.) получает процесс Клауса [10]. Он состоит из двух стадий:

I стадия – термическое окисление сероводорода до диоксида серы воздухом при 900–1350 °С:

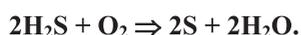


На этой стадии расходуется до 70% мас. сероводорода и выделяется значительное количество тепла, которое перед каталитической стадией должно быть утилизировано.

II стадия – каталитическое превращение сероводорода и диоксида серы при 220–250 °С (реакция Клауса):

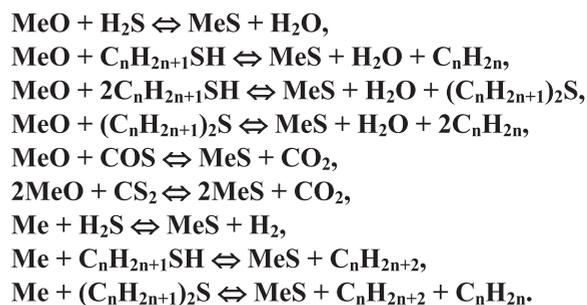


Катализаторы состоят из оксида алюминия, оксида титана, а также из их смеси. В процессе Клауса также возможно образование серы по реакции прямого окисления сероводорода:



Хемосорбционная очистка [5, 8–11]

При взаимодействии сероорганических веществ и H₂S с металлами и их окислами могут протекать следующие реакции (Me – металл: Zn, Cu, Fe и др.):



В настоящее время в связи с развитием различных методов сероочистки, использование процессов, базирующихся на хемосорбции сероводорода сорбентами на основе оксидов железа при низких температурах (оптимальная температура сорбции 28–30 °С), занимает в промышленности весьма скромное место. Основным их недостатком является выделение соединений серы в поток газа при попадании паров воды на уже осерненный сорбент [12–14].

Для тонкой очистки водяного газа используется железо-содовая сероочистная масса, состоящая из Fe₂O₃ (40–45%), Na₂CO₃ (30%), Al₂O₃, SiO₂, CaO и др. Процесс весьма эффективен для очистки от COS, CS₂ и RSH. Он проводится при сравнительно низких температурах (150–200 °С), причем остаточное содержание сернистых веществ может быть ниже 1 мг/м³.

Очень дешевые хемосорбенты на основе окислов железа используются для очистки газов при содержании сернистых веществ в них до 2–3 г/м³. Однако допустимые объемные скорости на таких хемосорбентах в 5–10 раз меньше, чем на активной окиси цинка и меди. С другой стороны, в [15] утверждается, что Fe₂O₃ как высокотемпературный поглотитель превосходит CaO и ZnO.

В газо- и нефтехимии преимущественно используются сероочистные массы на основе оксидов цинка, меди, хрома, получившие значительное распространение. Хемосорбенты могут применяться и при одноступенчатой очистке, если в исходном газе содержится практически только H₂S или сероорганические вещества в количестве не более 5–7 мг/м³ (содержание в очищенном газе не более 0,5–1 мг/м³). При их большем количестве в исходном газе хемосорбенты эффективно работают лишь при использовании двухступенчатой очистки.

В случае ZnO и CuO процесс идет при температурах 250–400 °С. Хемосорбенты, содержащие CuO, перед использованием следует восстановить, при этом CuO переходит в Cu и Cu₂O.

В последние годы появилась новая область применения хемосорбционной очистки газов от сероводорода, связанная с разработкой месторождений нефти в Северном море.

Обычно применявшиеся для этих целей в нефтяной промышленности алканоламиновые установки сами по себе неприемлемы в этом случае из-за



ТАБЛИЦА 1. Влияние температуры на динамическую сероёмкость цинковых поглотителей

t, °C		0	50	100	150	200	300
Динамическая емкость, %	ICI 32-4	16	16	18	27	41	68
	ICI 75-1	34	45	54	64	72	84

большой массы и габаритов и потребности в паре для регенерации абсорбента. Компания Johnson Matthey разработала применительно к условиям очистки газов на морских нефтяных платформах новый эффективный хемосорбент на основе оксида цинка с фирменным названием ICI 75-1. Этот сорбент имеет высокую удельную поверхность, что делает возможным использование его при относительно низких температурах. Он характеризуется несколько меньшей плотностью, но практически той же механической прочностью, что и хемосорбент ICI 32-4, выпускаемый для очистки газов в производстве аммиака и метанола.

Результаты сравнительных испытаний на пилотной установке обоих хемосорбентов при очистке природного газа, содержащего 0,2% об. H₂S и 4,0% об. CO₂, показали, что их динамическая емкость (в процентах от теоретически возможной) при объемной скорости 1000 ч⁻¹ зависит от температуры следующим образом (табл. 1).

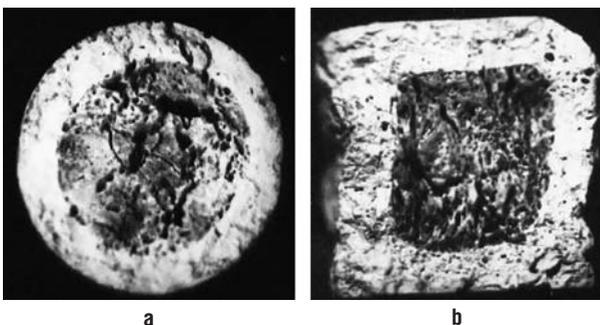
При температуре выше 400 °C емкости обоих сорбентов практически одинаковы.

Как видно из представленных результатов испытаний, хемосорбент ICI-75-1 имеет существенные преимущества при пониженных температурах. Именно этот сорбент используется для очистки попутных нефтяных газов на морских платформах в Северном море.

Следует отметить, что, хотя хемосорбенты на основе оксидов цинка, меди и хрома уже десятилетиями выпускаются промышленностью многих стран, интенсивные исследования их продолжают, в том числе направленные на более глубокое изучение механизма и кинетики процессов хемосорбции сернистых соединений [5, 9, 16–20].

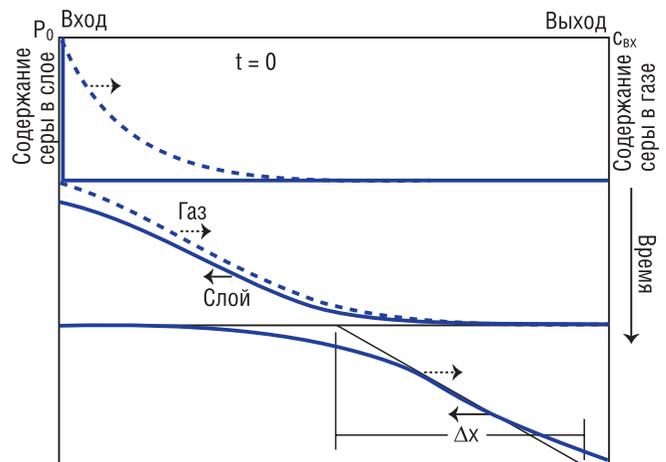
Оказалось, например, что осернение гранулы поглотителя происходит по модели «сжимающегося ядра» (рис. 1), т.е., есть резкая граница между осерненным внешним слоем (светлые области) и непрореагировавшим ядром (темные области).

РИС. 1. Обработанные гранулы поглотителя НИАП-02-05, выгруженного из II ступени сероочистки, расколотые по сечениям: а – поперечному, б – продольному



В работах [21, 22] представлена достаточно реалистичная модель работы слоя поглотителя, учитывающая внутреннюю диффузию и кинетику реакции H₂S в грануле хемосорбента. Это позволяет создавать сорбенты, обладающие новыми, заранее заданными свойствами, например высокой емкостью при низких температурах, повышенной термической стойкостью, способностью к многократной регенерации. Также это позволило оценить динамику работы поглотителя в твердой и газовой фазах (рис. 2).

РИС. 2. Вид фронтов серы в газовой и твердой фазах аппарата сероочистки в начале работы, во время пробега и при проскоке. Δx – ширина фронта серы по положению касательной в точке перегиба фронта



Поглотители ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

В настоящее время ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» – ведущий в России производитель катализаторов сероочистки для производств, получающих синтез-газ из природного газа.

Его катализаторное производство выпускает несколько типов поглотителей для разных условий эксплуатации и требований потребителей. Цинковые композиты НИАП-02-02 (таблетки) и НИАП-02-05 (экструдаты) были рассчитаны на диапазон температур 300–390 °C. НИАП-02-05 устойчиво работает при температурах до 450 °C, а цинкмедные композиты НИАП-02-03 (экструдаты) и НИАП-02-04 (таблетки) рассчитаны на диапазон температур 150–350 °C.

В 2017 г. объем производства поглотителей превысил 400 т.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики цинковых катализаторов ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Имеются два важных их отличия от выпускавшихся ранее: а) цинксодержащим сырьем для их приготовления служат более дорогие цинковые

ТАБЛИЦА 2

Марка	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %	Сероемкость, %
НИАП-02-02	34	35	25
НИАП-02-05	56	54	32

белила, существенной особенностью которых является практическое отсутствие вредных примесей, в первую очередь, свинца; б) промежуточной стадией при их производстве является получение основного карбоната цинка; это существенно снижает размер кристаллитов ZnO, что позволяет, в частности, получить более мелкие частицы оксида цинка при помоле и таким образом улучшает сероемкость, а также динамические характеристики процесса образования ZnS. Использование карбоната цинка при приготовлении цинковых поглотителей было впервые описано в [13].

Существенную роль в формировании стабильной структуры поглотителя играет добавление небольшого количества (5–7% мас.) MgO при получении экструдатов. В [14] показано, что размер частиц ZnO (около 300 Å) и сероемкость сохраняются при промышленной эксплуатации поглотителей именно благодаря MgO.

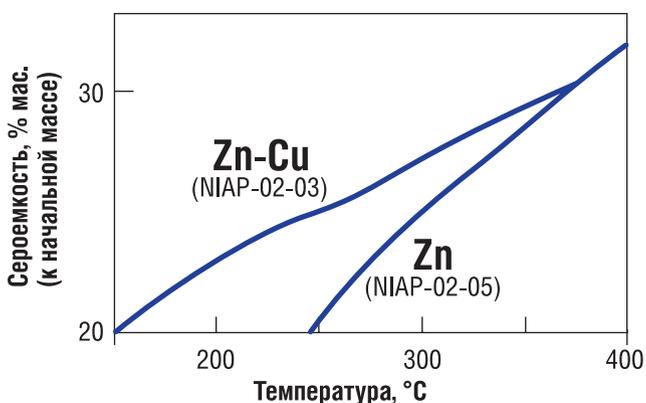
При нынешнем качестве природного газа полной загрузки современного же поглотителя (при правильной его эксплуатации) хватает на десятки лет. Такие пробеги поглотителя НИАП-02-05 имели место, например, в АО «НАК «Азот» (компания «Еврохим»), г. Новомосковск, и в ОАО «Метафракс» (г. Губаха).

К тому же еще в 70-е годы было обнаружено, что при содержании серы менее 10 мг/м³ гидрирование и гидродеструкция сероорганических соединений, типичных для природного газа, полностью происходят в уже осернившемся лобовом слое поглотителя.

Знание динамики поглощения серы позволяет рассчитать прогноз работы конкретной загрузки в виде графика зависимости отношения содержания серы в газе на выходе ко входу от общего количества поступившей в аппарат серы.

Зависимость сероемкости формованных поглотителей от температуры в рабочем диапазоне показана на рис. 3.

РИС. 3. Влияние температуры эксплуатации поглотителя НИАП-02-05 на его сероемкость



Всего с 1992 г. в ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» изготовлено около 3000 т различных поглотителей для 18 предприятий. Большая часть этих загрузок успешно эксплуатируется до сих пор.

Поглотители на другой основе

В последнее время делаются попытки расширить спектр веществ, используемых для поглощения серы. Весьма перспективны оксиды La и Ce в качестве высокотемпературных (800–1000 °C) регенерируемых поглотителей.

Согласно [6], исследовательской лабораторией японской фирмы Hitachi предложен нетрадиционный хемосорбент для очистки газов от сероводорода, состоящий из MoO₃ и TiO₂. Он работает при относительно низких температурах (100–300 °C) и легко регенерируется с образованием диоксида серы кислородсодержащим газом при тех же температурах.

Фирма Mitsubishi запатентовала способ очистки топливного газа от сероводорода с помощью аналогичного поглотителя, содержащего по крайней мере один из металлов группы Fe, Ni, Co и оксид Mo на носителе, состоящем из TiO₂, стабилизированного оксидом W. Адсорбент регенерируют при повторном использовании нагреванием в атмосфере кислородсодержащего газа.

В качестве высокотемпературных регенерируемых поглотителей испытаны смешанные оксиды, компоненты которых в качестве индивидуальных поглотителей хорошо известны (Fe₂O₃, CaO и ZnO). Это позволило получить стабильные сульфиды в заданных температурных диапазонах [1].

Другим вариантом комбинирования известных индивидуальных поглотителей является ZnO, нанесенный на цеолит. Предложен также способ приготовления хемосорбента сероводорода путем пропитки при 60–80 °C гранул носителя (Al₂O₃) насыщенным раствором CuSO₄ или NiSO₄ в течение 3–5 часов. Затем гранулы высушивают при постепенном повышении температуры от 20 до 105 °C.

Таким образом, явно прослеживается тенденция нанесения хемосорбентов на носители с развитой поверхностью и пористой структурой. Это обеспечивает высокую скорость и полноту отработки сорбента, как в режиме сорбции, так и в режиме регенерации, что делает привлекательным использование таких сорбентов в циклических процессах очистки, несмотря на сниженное содержание собственно поглотителя.

Очистка на катализаторах-хемосорбентах

К этой группе относятся вещества, работа которых включает три стадии: хемосорбционную, каталитическую и промежуточную [3–5]. На хемосорбционной идут реакции образования сульфидов, на каталитической — гидрогенолиза, крекинга и ряд других, на промежуточной могут одновременно протекать те и другие реакции. Для обеспечения процессов хемосорбции и катализа сероочистные массы должны включать в себя вещества с бифункциональными свойствами. Катализаторы-хемосорбенты могут использоваться



ТАБЛИЦА 3. Термодинамические характеристики хемосорбционных реакций

№ п.п.	Реакции	ΔH ₂₉₈ , ккал/моль	lg K _p			
			500 K	600 K	700 K	800 K
1	H ₂ S + ZnO ⇌ ZnS + H ₂ O	–	8,4	7,1	6,1	5,4
2	H ₂ S + CuO ⇌ CuS + H ₂ O	–	12,2	10,2	8,8	7,8
3	H ₂ S + Cu ⇌ CuS + H ₂	–	0,7	0,2	-0,1	-0,4
4	2Cu + S ₂ ⇌ 2CuS	-53,68	15,0	11,1	8,3	6,3
5	8Cu + S ₈ ⇌ 8CuS	-112,83	40,0	31,8	25,9	21,5
6	S ₂ + 2H ₂ ⇌ 2H ₂ S	-40,48	13,5	10,5	8,3	6,6
7	S ₈ + 8H ₂ ⇌ 8H ₂ S	-64,35	35,7	30,5	26,6	23,3

как для одноступенчатой очистки, когда содержание сернистых веществ относительно невелико (до 20–25 мг/м³), так и в качестве катализаторов первой ступени. В последнем случае они значительно увеличивают сероёмкость всего узла очистки в целом.

В ГИАП (г. Москва) и НФ ГИАП (ныне ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР») в начале 70-х годов были созданы и выпущены в опытно-промышленном масштабе бифункциональные контакты: цинкхроммедный КС-4, созданный на базе отработанного катализатора низкотемпературной конверсии окиси углерода, и цинкалюминиевый ГИАП-943Н без промоторов или с небольшими (0,5–4 %) добавками никеля и молибдена. Первый работает в области температур 280–350 °С, второй – 350–380 °С, при объемных скоростях 1000–1500 ч⁻¹ в зависимости от серосодержания сернистых веществ в газах и необходимой степени очистки. Сероёмкость КС-4 составляет 10–12 %, ГИАП-943Н – 8–20 %.

Перед работой КС-4 необходимо его восстановить, а перед выгрузкой – пассивировать. ГИАП-943Н не требует восстановления и пассивации, но для его нормальной эксплуатации необходимо в очищаемый газ дозировать не менее 8–9 % водорода.

КС-4 эффективно очищает газ при содержании в нем сероорганических веществ до 20 мг/м³, причем первые 6–7 месяцев он может работать без водорода, а затем в газ необходимо подавать 5–7 % водорода. После осернения контакта на 10–12 % его следует заменять свежим. Катализатор-хемосорбент ГИАП-943Н, в отличие от КС-4, после осернения может эксплуатироваться как катализатор гидрогенолиза сероорганических соединений, превращая последние в сероводород и углеводороды.

Практически одновременно фирма Haldor Topsoe разработала и выпустила катализатор-хемосорбент НТЗ.

Термодинамика хемосорбционных реакций очистки газов от сернистых соединений

Наибольшее распространение в качестве хемосорбентов для очистки углеводородных газов получили сероочистные массы, содержащие

оксиды цинка и меди, причем оксиды меди в ряде процессов восстанавливаются до металла. Качественный состав сернистых веществ в составе природного газа разнообразен. В большинстве газов содержание H₂S, RSH, RSR, COS и CS₂ составляет более 90 % от общего количества. Меркаптаны и сульфиды представлены главным образом C₂H₅SH и (C₂H₅)₂S, соответственно.

В табл. 3 [16] приведены данные по термодинамике реакций ZnO, CuO и Cu с H₂S. Значения констант равновесия K_p были рассчитаны методом Темкина-Шварцмана.

Видно, во-первых, что реакции взаимодействия ZnO, CuO и Cu с H₂S идут практически без теплового эффекта, что позволяет рассматривать их как изотермические даже при заметном содержании H₂S. Во-вторых, в интересующем нас температурном диапазоне образование сульфидов можно считать практически необратимым [6].

Что касается реакций (6) и (7), их также можно считать практически необратимыми в условиях работы II ступени сероочистки.

Промышленные узлы сероочистки

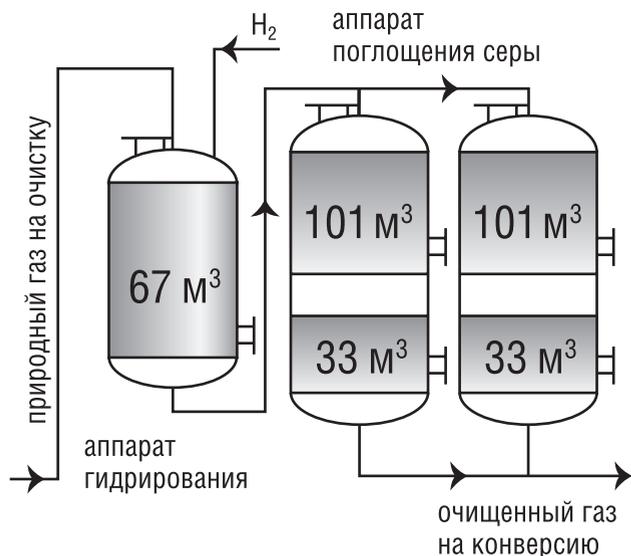
Узел сероочистки природного газа агрегата аммиака или метанола состоит, как правило, из аппарата гидрирования и двух аппаратов поглощения серы. Регламентные объемы загрузки аппаратов узла сероочистки агрегата аммиака составляют: 40 м³ катализатора гидрирования и два аппарата по 50 м³ поглотителя. На рис. 4 приведена схема для крупного производства метанола, такого как на ОАО «Метафракс» (г. Губаха, Пермской обл.).

Проектные объемы загружаемых катализатора и поглотителя были приняты, исходя из высокого содержания серы в магистральном природном газе (до 80 мг/м³).

В связи со значительным снижением в последнее время содержания серы в магистральном природном газе загрузки узла сероочистки можно существенно уменьшить, тем более что при длительных сроках пробега поглотителя (до 15 и более лет) сероёмкость его тыльных слоев может заметно снизиться.

В настоящее время и в России, и за рубежом, как, например, на производственных участках Севернсайда и Биллингем (Великобритания) компании Terra Nitrogen (UK), ныне принадлежащих CF Fertilisers (США), имеется опыт эксплуатации катализатора гидрирования и поглотителя при их загрузке в один аппарат.

РИС. 4. Узел сероочистки агрегата метанола М-750



Примером может служить загрузка узла сероочистки агрегата метанола М-750 в ОАО «Метафракс» (г. Губаха) в сентябре 1999 г. Вместо 67 м³ катализатора гидрирования и 268 м³ поглотителя было загружено (совместно с компанией ICI) 35 м³ катализатора гидрирования и 40 м³ поглотителя послойно в одном аппарате [1, 19]. Сокращенная загрузка проработала 10 лет при средней концентрации серы около 1 мг/м³.

В последние годы появилось еще одно направление использования сероочистки промышленных газов, в первую очередь цинковыми поглотителями. Речь идет о процессе «Midrex» (компании Midland Ross corp.) получения губчатого железа прямым восстановлением окатышей, содержащих железную руду. Восстановление производится продуктами пароуглекислотной конверсии природного или попутного газов, причем H_2O и CO_2 поступают с газами, выходящими из шахтной печи после восстановления окатышей. Поскольку сера содержится и в природном / попутном газе, и в колошниковых (в результате восстановления FeS , содержащегося в руде), причем на вход узла конверсии поступает до 40 ppm (в пересчете на S), перед конверсией ее следует удалить. При этом в некоторых установках на вход сероочистки приходится подавать газовую смесь с температурой до 450 °С.

В России такие производства работают в АО «Лебединский ГОК» (г. Губкин) и ПАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» (г. Старый Оскол), под управлением ООО «УК Металлоинвест». Опыт нескольких лет эксплуатации на этих производствах поглотителя НИАП-02-05 производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» оказался успешным. ●

Литература

1. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии. Монография под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева. Самара; Изд. СНЦ РАН. 2018. – 160 с.
2. Fenouil L.A., Towler G.P., Linn S. Removal of H_2S from coal gas using limestone: kinetic considerations // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. Vol. 33, No 2. P. 265–272.
3. Данциг М.Л., Турченинова Е.В., Данциг Г.А., Соболевский В.С., Меньшов В.Н., Жаворонков В.В., Кондраченко Т.А., Ермина З.Е. Разработка промышленной технологии получения активной окиси цинка для производства сероочистных масс // *Химическая промышленность*. 1980. № 8. С. 30–32.
4. Иконников В.Г., Тительман Л.И., Данциг Г.А., Обысов А.В., Данциг М.Л. Опыт приготовления и промышленной эксплуатации окисноцинковых формованных поглотителей сернистых соединений // *Химическая промышленность*. 1983. № 9. С. 25–28.
5. Гартман В.Л. Динамика хемосорбции серы твердым поглотителем и её применение для оптимизации промышленной сероочистки/ Дисс. на соис. уч. степени канд. техн. наук. М.: 2000. 111 с.
6. Лазарев В.И. Методы очистки природного газа от сероводорода твердыми сорбентами // *Обз. инф. Науч. и техн. аспекты охраны окруж. среды / ВИНТИ*. 1999. № 4. С. 84–113.
7. Артамонов В.И., Голосман Е.З., Рубинштейн А.М., Якерсон В.И. Исследование свойств и активности цинковых хемосорбентов на носителях // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 5. С. 988–992.
8. Кипнис М.А., Калиневич А.Ю., Гончарук С.Н., Довганюк В.Ф., Данилова Л.Г. Катализаторы сероочистки и паровой конверсии установок производства водорода // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 1994. № 5. С. 12–15.
9. Фурмер Ю.В., Бесков В.С., Бруй О.И., Юдина В.В., Данциг М.Л. Кинетика хемосорбции сероводорода окисноцинковыми поглотителями // *Химическая промышленность*. 1982. № 12. С. 37–40.
10. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. 4.2. Уфа; Изд-во УГНТУ, 1997. 304 с. ISBN 5-7831-0077-3.
11. Данциг Г.А., Греченко А.Н., Григорьев В.В., Серова Л.П., Ягодкина Г.Н. Влияние способа введения оксида меди на хемосорбционные свойства цинксодержащих сероочистных масс // *Ж. прикл. химии*. 1988. № 6. С. 1240–1246.
12. *Catalyst Handbook*. 2-nd ed. / Ed. By M.V. Twigg. Wolfe Publishing Ltd, 1989. С. 209.
13. Зельвенский Я.Д., Герчикова С.Ю., Тр. ГИАП, вып. 2. ГНТИХЛ. М.-Л. (1953) С. 132–159.
14. Гартман В.Л., Сухоручкина Л.А., Боевская Е.А., Шкитина В.И. Динамика рекристаллизации оксида цинка в промышленном поглотителе сероводорода // *Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов»*. г. Туапсе, 4–9 сентября 2008 г. Тезисы докладов, Новосибирск-2008, т. II, с. 27–28.
15. Yumura M., Furimsky E. Comparison of CaO , ZnO and Fe_2O_3 as H_2S adsorbent at high temperatures // *Ind. and Eng. Chem. Process Des. and Dev.* 1985. Vol. 24, No. 4. P. 1165–1168.
16. Данциг Г.А., Шаркин Г.А., Якерсон В.И., Рыбакова С.М. Термодинамика реакций очистки газов от сернистых веществ // *Ж. прикл. химии*. 1976. № 2. С. 329–333.
17. Данциг Г.А., Воронцова Н.Ф., Крутина С.А., Данциг М.Л., Якерсон В.И. Определение сероемкости катализаторов и сорбентов динамическим методом // *Кинетика и катализ*. 1974. Т.15, № 6. С. 1601–1603.
18. Гартман В.Л., Данциг Г.А., Кондраченко Т.А. Динамические показатели качества сероочистных масс // *Ж. прикл. химии*. 1982. № 2. С. 358–361.
19. Даут В.А., Гартман В.Л., Коновалов С.Я., Тарарышкин М.В., Обысов А.В., Бесков В.С., Голосман Е.З. Опыт экономичной загрузки узла сероочистки агрегата синтеза метанола // *Химическая промышленность*. 2000. № 10. С. 507–511.
20. Гартман В.Л. Моделирование двухслойного реактора сероочистки. Сб. матер. 1 Всеросс. научно-практ. конф. «Ресурсосбережение и экологическое развитие территорий» / Тольятти, 25–27 апреля 2017 г., ТГУ. 2017. С. 46–50.
21. V.L. Hartmann, Effect of sulphur removal catalyst granules properties on the commercial-scale bed macrokinetics, *Chem. Eng. J.* 107 (2005) 39–43.
22. V.L. Hartmann, Gas-solid reaction modeling as applied to the fine desulfurization of gaseous feedstocks, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 190–194.

KEYWORDS: sulfur content, natural gas, gas purification, sulfur compounds, desulphurization.