



(51) МПК
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C01B 17/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012155297/04, 19.12.2012
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 19.12.2012
 Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 19.12.2012
 (43) Дата публикации заявки: 27.06.2014 Бюл. № 18
 (45) Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24
 (56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2281161 C2, 10.08.2006. US 7442290
 B2, 28.10.2008. RU 2112595 C1, 10.06.1998
 Адрес для переписки:
 630090, г.Новосибирск, пр. Академика
 Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
 Борескова, патентный отдел, Юдиной Т.Д.

(72) Автор(ы):
 Исупова Любовь Александровна (RU),
 Коваленко Ольга Николаевна (RU),
 Глазырин Алексей Владимирович (RU),
 Данилевич Владимир Владимирович (RU),
 Пармон Валентин Николаевич (RU),
 Митюшов Алексей Александрович (RU),
 Ведров Владимир Николаевич (RU),
 Сусликова Наталья Михайловна (RU),
 Лебедев Юрий Владимирович (RU),
 Горшкова Тамара Александровна (RU)
 (73) Патентообладатель(и):
 Общество с ограниченной ответственностью
 "Новомичуринский катализаторный завод"
 (RU),
 Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт катализа им.
 Г.К. Борескова Сибирского отделения
 Российской академии наук (ИК СО РАН)
 (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ПО ПРОЦЕССУ КЛАУСА, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА КЛАУСА

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам, используемым для получения элементарной серы по процессу Клауса. Предлагаемый катализатор получения элементарной серы по процессу Клауса на основе оксида алюминия представляет собой смесь χ - γ - Al_2O_3 и рентгеноаморфной фазы оксида алюминия в следующем соотношении: χ - Al_2O_3 и рентгеноаморфная фаза 65-99,9 мас.% и γ - Al_2O_3 0,1-35, мас.%. При этом в катализаторе объем мезопор диаметром от 3 до 10 нм

составляет 0,12-0,35 см³/г, а соотношение объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм меньше или равно 5. Изобретение также относится к способу приготовления данного катализатора и способу проведения процесса Клауса с его использованием. Использование предлагаемого катализатора позволяет повысить эффективность процесса Клауса. 3 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 ил., 4 табл., 12 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C01B 17/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012155297/04, 19.12.2012**(24) Effective date for property rights:
19.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: **19.12.2012**(43) Application published: **27.06.2014** Bull. № 18(45) Date of publication: **27.08.2014** Bull. № 24

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Borskova, patentnyj
otdel, Judinoj T.D.**

(72) Inventor(s):

**Isupova Ljubov' Aleksandrovna (RU),
Kovalenko Ol'ga Nikolaevna (RU),
Glazyrin Aleksej Vladimirovich (RU),
Danilevich Vladimir Vladimirovich (RU),
Parmon Valentin Nikolaevich (RU),
Mitjushov Aleksej Aleksandrovich (RU),
Vedrov Vladimir Nikolaevich (RU),
Suslikova Natal'ja Mikhajlovna (RU),
Lebedev Jurij Vladimirovich (RU),
Gorshkova Tamara Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Novomichurinskij katalizatornyj zavod" (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G.K.
Borskova Sibirskogo otdelenija Rossijskoj
akademii nauk (IK SO RAN) (RU)**

(54) **CATALYST OF OBTAINING ELEMENT SULPHUR IN CLAUS PROCESS, METHOD OF ITS PREPARATION AND METHOD OF CARRYING OUT CLAUS PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts, used for obtaining element sulphur in Claus process. Claimed catalyst of obtaining element sulphur in Claus process represents mixture χ -, γ -Al₂O₃ and X-ray amorphous phase of aluminium oxide in the following ratio: χ -Al₂O₃ and X-ray amorphous phase 65-99.9 wt % and γ -Al₂O₃ 0.1-35, wt %. Volume of mesopores with diameter from 3 to 10 nm in catalyst constitutes 0.12-

0.35 cm³/g, and ratio of volume of mesopores with diameter 3-10 nm to volume of ultramacropores with diameter more than 1000 nm is less than or equals 5. Invention also relates to method of preparing said catalyst and method of carrying out Claus process with its application.

EFFECT: application of claimed catalyst makes it possible to increase efficiency of Claus process.

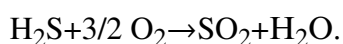
11 cl, 1 dwg, 4 tbl, 12 ex

Изобретение относится к экологически чистым способам получения гранулированного в виде сфер алюмооксидного катализатора, используемого для получения элементарной серы из серосодержащих газов по процессу Клауса, а также к способу проведения процесса Клауса.

5 Переработка газов, содержащих сернистые соединения, по процессу Клауса включает в себя две стадии.

На первой термической стадии газ, содержащий сероводород либо сернистый ангидрид, обрабатывают при температуре 950-1350°C таким образом, чтобы соотношение H_2S/SO_2 в газовой смеси, поступающей на вторую стадию, было равным
10 2.

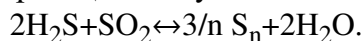
При обработке сероводородсодержащих газов нефте- и газоочистки $1/3 H_2S$ окисляется до SO_2 по реакции:



15 При обработке отходящих газов металлургических производств, содержащих диоксид серы, $2/3 SO_2$ восстанавливается до H_2S в присутствии контролируемого количества метана или синтез-газа.

Степень извлечения серы после термической ступени составляет 65-70% для сероводородсодержащих газов и 50-55% для газов, содержащих диоксид серы.

20 На второй каталитической стадии H_2S взаимодействует с SO_2 с образованием серы по реакции Клауса:



Реакция Клауса является обратимой. Вследствие этого технологически каталитическая
25 стадия процесса осуществляется в двух или трех последовательно расположенных конверторах, каждый из которых содержит слой катализатора, с понижением температуры от первого конвертора к последнему. После каждого конвертора реакционные газы охлаждают до температуры конденсации серы, образовавшуюся серу отделяют, а газовый поток после подогрева направляют в следующий конвертор.

30 Реакция Клауса в промышленных условиях на зерне катализатора 3-8 мм протекает в области внутридиффузионного торможения, и ее наблюдаемая скорость определяется не только скоростью непосредственно химической реакции, но и скоростью подачи реагентов с поверхности вглубь зерна по транспортным макропорам с диаметром больше 50 нм.

35 Таким образом, степень извлечения серы на второй стадии напрямую зависит не только от химического и фазового состава и объема мезопор (3-50 нм) катализатора, но и от объема макро- (50-1000 нм) и ультрамакропор (>1000 нм).

Также, качество катализатора по процессу Клауса определяется механической прочностью (не ниже 6 МПа), формой частиц (сферическая форма является
40 предпочтительней благодаря более оптимальному гидродинамическому режиму за счет регулярной упаковки гранул в реакторе) и насыпным весом. Как правило, насыпной вес большинства алюмооксидных катализаторов превышает $0,7 \text{ г/см}^3$. Снижение насыпного веса ниже $0,7 \text{ г/см}^3$ без потери механической прочности позволит при прежних объемах загрузки катализатора обеспечить повышение степени извлечения серы на
45 существующих промышленных установках.

Известен способ получения алюмооксидного катализатора по процессу Клауса, включающий в себя измельчение переходного оксида алюминия с удельной поверхностью от 100 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$ до частиц, большая половина которых имеет размер

менее 20 мкм, с последующей обработкой в растворах азотной, уксусной кислоты или муравьиной кислоты и последующей пластификацией продукта в присутствии карбамида [RU 2048908, B01J 21/04, 01.06.1992]. Пластичную массу экструдировывают и прокаливают. К недостаткам данного способа можно отнести несферическую форму частиц;

5 использование в процессе получения катализатора большого количества кислот, требующих нейтрализации; дорогостоящую стадию сушки гидратированного продукта в кипящем слое инертного теплоносителя; токсичные продукты сгорания карбамида (изоциановая кислота, аммиак, циануровая кислота, триурет, меламин); низкую механическую прочность на раздавливание катализатора (1-5 МПа).

10 Известен способ получения сферического оксида алюминия, используемого, в том числе, как катализатор в процессе Клауса [RU 2102321, C01F 7/02, 26.02.1996].

Сущность изобретения заключается в том, что кислородсодержащее соединения алюминия типа $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ подвергают механохимической активации, после чего полученный продукт окатывают до сферической формы на дисковом грануляторе,

15 полученные гранулы пропускают через специальную камеру, где поддерживают заданное парциальное давление паров воды при температуре 25-100°C в течение 1-5 часов, а затем прокаливают при температуре 330-900°C. В результате получают оксид алюминия с суммарным объемом пор до 0,53 см³/г. К недостаткам технического решения можно отнести следующее: проведение отдельной стадии гидратации гранул в сложных технологических условиях с необходимостью поддержания заданного парциального

20 давления паров воды; проведение отдельной стадии сушки гранул в сушилке; высокий расход воздуха (вплоть до 3000 ч⁻¹) на стадии прокаливания; высокая температура прокаливания (до 900°C).

25 Наиболее близким по составу и достигаемому эффекту является промышленный катализатор на основе оксида алюминия марки АНКС-11К (<http://niap-kt.ru/%D0%90%D0%9D%D0%9A%D0%A1-11>), используемый для обработки сернистых соединений по процессу Клауса, сформованный в виде сфер и имеющий механическую прочность не менее 5,0 МПа, большой объем мезо- и макропор (0,33 и 0,15 см³/г

30 соответственно) и низкий насыпной вес - 0,67 г/см³.

Наиболее близким по способу приготовления катализатора, используемого для обработки сернистых соединений по процессу Клауса и сформованного в виде экструдатов или сфер, является способ, описанный в изобретениях [RU 2103058, B01J

35 21/04, C01B 17/04 27.01.1998; RU 2112595, B01J 21/04, C01B 17/04, 10.06.1996].

Катализатор, который может быть приготовлен согласно данному способу приготовления, в том числе методом дискового гранулирования, содержит от 1200 до 2700 ppm Na₂O [RU 2103058, B01J 21/04, 13.07.95] и имеет суммарный объем, созданный всеми порами диаметром выше 0.1 мкм, более 12 мл/100 г. Соотношение суммарного

40 объема пор диаметром выше 1 мкм к суммарному объему пор диаметром выше 0.1 мкм этого катализатора больше или равно 0,65 [RU 2112595, B01J 21/04, 12.07.95]. В указанной авторами изобретения области наблюдается наибольшая конверсия CS₂. Данных по активности катализатора в реакции Клауса авторы не приводят.

Недостатком способа приготовления является использование дополнительных

45 стадий, приводящих к значительному усложнению технологии и удорожанию катализатора: 1) отмывка водой продуктов термической активации от ионов Na⁺; 2) приготовление исходного сырья перед гранулированием смешением в определенной пропорции продуктов, отмытых и не отмытых от Na₂O; 3) автоклавирование; 4)

выдержка гранул при заданном парциальном давлении паров воды; 5) сушка гранул в сушильном шкафу. Катализатор, приготовленный по способу данного изобретения, при удовлетворительных характеристиках механической прочности (8,8 МПа) и объема мезо- и макропор (0,28 и 0,19 см³/г соответственно) имеет насыпной вес, больший 0,7 г/см³.

Изобретение решает задачу получения алюмооксидного высокоэффективного катализатора по процессу Клауса с насыпным весом, не превышающим 0,7 г/см³ при сохранении механической прочности на раздавливание не ниже 6 МПа, удельной поверхностью $S_{БЭТ}$ не ниже 280 м²/г и содержанием оксида натрия не выше 1500-1800 ppm, эксплуатационные характеристики которого улучшены за счет оптимизации текстурных характеристик (объема мезо- и макропор) без дополнительных стадий: автоклавирования, выдержки гранул при заданном парциальном давлении паров воды, сушки гранул в сушильном шкафу, отмывки продуктов термической активации от ионов Na⁺.

Задача по получению высокоэффективного катализатора по процессу Клауса решается путем создания алюмооксидного катализатора с тридисперсной пористой структурой, состоящей из мезо-, макро- и ультрамакропор, который содержит в своем составе χ - γ -Al₂O₃ и рентгеноаморфную фазу оксида алюминия в количестве, мас. %: χ -Al₂O₃ и рентгеноаморфная фаза - 65-99,9, γ -Al₂O₃ - 0,1-35, имеет суммарный объем пор, определенный методом ртутной порометрии, 0,3-0,6 см³/г, объем мезопор диаметром 3-10 нм не ниже 0,12-0,35 см³/г, а соотношение объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм меньше или равно 5, и насыпной вес в диапазоне 0,6-0,7 г/см³ при механической прочности на раздавливание не ниже 6 МПа.

Согласно изобретению установлено, что при фиксированных характеристиках, таких как гранулометрия, величина поверхности и химия поверхности, распределение объема пор по радиусам в алюмооксидных катализаторах является определяющим для каталитической активности в реакции Клауса, как в кинетической области, так и в области внутридиффузионного торможения.

Задача решается также способом приготовления катализатора по процессу Клауса, по которому измельченный продукт центробежной термической активации гидраргиллита или гиббеита (ЦТА), или измельченный термоактивированный методом дискового гранулирования, гидратируют в закрытых емкостях, рассеивают до целевой фракции, прокачивают в токе воздуха или дымовых газов.

Продукт ЦТА получают с различными физико-химическими свойствами в центробежном флэш-реакторе барабанного типа ЦЕФЛАР™, разработанном в ИК СО РАН [RU 2264589, F25B 7/00, 20.11.2005]. Синтез продукта ЦТА основан на импульсной дегидратации технического гидрата глинозема в течение нескольких секунд и его последующей закалке. В зависимости от условий приготовления продукта ЦТА (температуры, парциального давления паров воды, времени контакта и др.) продукт ЦТА может содержать в том или ином количестве кристаллический тригидроксид, окристаллизованный или мелкокристаллический бемит и рентгеноаморфную фазу - гидроксид с брутто-составом Al₂O₃·nH₂O, где n - количество молей воды в диапазоне 0,1-0,4. При определенных условиях синтеза содержание рентгеноаморфной фазы может достигать 100%. Дегидратация кристаллов гидраргиллита (синоним: гиббсита) в

центробежном флэш-реакторе имеет характер псевдоморфного перехода (с сохранением неизменными формы и размера исходных частиц).

Продукт ТГА (термоактивация гидраргиллита осуществляется в токе дымовых газов) выпускает ОАО «Ачинский глиноземный комбинат», согласно ТУ 48-0114-80-93.

5 На следующей стадии измельченный на виброшаровой мельнице либо дезинтеграторе до среднего размера частиц 5-35 мкм продукт ЦТА или ТГА окатывают на дисковом грануляторе с диаметром тарели 800-3500 мм при скорости ее вращения от 5 до 50 об/мин. Увлажнение шихты проводят связующим веществом, например водой. Время окатывания гранул составляет, как правило, от 10 до 30 мин. По мере достижения
10 целевого размера гранул, как правило, 2-8 мм под действием центробежной силы гранулы пересыпаются через борт тарели и с помощью ленточного транспортера поступают на стадию гидратации.

С целью формирования тридисперсной пористой структуры гранулы и регулирования соотношения пор диаметром 3-10 нм и пор диаметром более 1000 нм, на стадии
15 гранулирования используют порообразующие выгорающие и/или невыгорающие добавки, такие как поливиниловый спирт (ПВС), глицерин, мука древесная, уголь древесный, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и карбоксиэтилцеллюлоза (КЭЦ) или соединения алюминия с медианным размером частиц 80-100 мкм. Причем добавки можно применять как в сухом виде, так и в виде растворов. Так, в виде растворов
20 добавляют ПВС, глицерин, КМЦ, КЭЦ, а в виде мелкодисперсных порошков - древесную муку и уголь, соединения алюминия (гидраргиллит, ТГА, ЦТА). Водорастворимые добавки с концентрацией до 5% мас. вводятся в процессе увлажнения порошка ЦТА или ТГА. Нерастворимые добавки вводятся в шихту в сухом виде в количестве до 85 мас.%.
25

Гидратацию гранул с целью их упрочнения и образования определенного фазового состава проводят в закрытых емкостях при температуре 60-95°C в течение 2-48 ч. Нагрев емкости проходит за счет экзотермического процесса, вызванного гидратацией, то есть фактически за счет саморазогрева гранул. При этом дополнительного подвода тепла
30 извне для протекания гидратации не требуется. В результате гидратации гранул образуется до 45% псевдобемита, что обуславливает высокую механическую прочность гранул.

После гидратации емкости открывают, гранулы остывают и сохнут. По мере достижения сухого состояния гранулы с помощью элеватора в непрерывном режиме подают на стадию термической обработки. Причем обработку можно вести без потери
35 качества и в токе воздуха, и в токе дымовых газов. Температура прокаливания составляет 300-600°C, время пребывания гранул в печи не более 4-8 ч при скорости разогрева слоя гранул до температуры прокаливания 20-200°C/ч. Термическую обработку гранул вне зависимости от типа теплоносителя проводят при объемной скорости подачи воздуха не ниже 100 ч⁻¹.

40 В результате получают алюмооксидный катализатор с тридисперсной пористой структурой, состоящей из мезо-, макро- и ультрамакропор, который содержит в своем составе χ -, γ - Al_2O_3 и рентгеноаморфную фазу оксида алюминия в количестве, мас. %: χ - Al_2O_3 и рентгеноаморфная фаза - 65-99,9, γ - Al_2O_3 - 0,1-35.

45 Основные преимущества катализатора, получаемого по предложенному способу, заключаются в следующем. Способ позволяет получать алюмооксидный катализатор с особым - тридисперсным - распределением пор. Катализатор имеет объем мезопор диаметром от 3 до 10 нм, необходимый для обеспечения высокой активности в

кинетической области протекания реакции Клауса. Кроме того, помимо мезо- и макропор, присущих другим катализаторам по процессу Клауса, предлагаемый катализатор также характеризуется значительным объемом ультрамакропор (диаметром более 1000 нм). По данным ртутной порометрии объем таких пор может достигать 0,35

5 см³/г. При этом соотношение объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм меньше или равно 5. Ультрамакропоры позволяют существенно снизить процессы внутридиффузионного торможения в зерне катализатора и повысить доступность мезопор. В результате, данный катализатор по процессу Клауса позволяет в описанных выше условиях определения каталитической

10 активности обеспечить выход серы в интервале 40-60%, что составляет 55-85% от термодинамически возможного выхода серы.

Предлагаемый способ получения высокоэффективного катализатора процесса Клауса обеспечивает упрощение технологии приготовления катализатора за счет исключения технологических стадий принудительной сушки, автоклавирования, смешения, выдержки

15 гранул при заданном парциальном давлении паров воды. В результате снижаются трудоемкость и энергоемкость процесса на 30%.

Использование заявленного катализатора по сравнению с прототипом позволяет повысить эффективность процесса Клауса на 25-30%.

Алюмооксидные катализаторы одинакового химического состава с содержанием гидроксида натрия (выраженным в Na₂O) 1800 ppm, имеющие одинаковый фазовый

20 состав (15-20 мас.% γ-Al₂O₃, 85-80 мас.% χ-Al₂O₃ и рентгеноаморфной фазы), с объемом мезопор диаметром 3-10 нм в интервале 0,04-0,34 см³/г и соотношением объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм в интервале

25 0,4-12,5 формовали методом дискового гранулирования до получения сферических гранул диаметром 2,8-8 мм.

Активность катализаторов тестировали в реакции Клауса.

Активность катализаторов определяли по выходу серы в реакции 2H₂S+SO₂↔3/

30 nS_n+2H₂O. Реакцию проводили в проточном реакторе диаметром 10 мм и высотой 80 мм при атмосферном давлении, температуре 220°C. В качестве исходной реакционной смеси использовали газовую смесь (об.%): 1.5H₂S+0.75SO₂+30H₂O; He - до баланса.

Для определения активности катализатора в кинетической области реакцию проводили на фракции катализатора 0,1-0,2 мм при времени контакта 0.02 с. Время испытания

35 составляет 2 ч. Для определения активности катализатора в области внутридиффузионного торможения реакцию проводили на гранулах катализатора диаметром 4-5 мм при времени контакта 0.2 с. Время испытания составляет 3 ч.

Активность катализаторов оценивали после получения стабильного плато содержания продуктов реакции на выходе из реактора по наблюдаемой скорости образования серы

40 в реакции Клауса. Наблюдаемые значения конверсии компонентов (X_i) и выход серы (Y) рассчитывали по формулам:

$$X_i = 1 - (C_i / C_i^0),$$

где i - индекс компонента (H₂S либо SO₂), C_i и C_i⁰ конечная и исходная концентрации

45 компонента, измеренные в осушенных пробах (% об.);

$$Y = [(X_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^0) + (X_{SO_2} \cdot C_{SO_2}^0)] / (C_{H_2S}^0 + C_{SO_2}^0) \cdot 100.$$

Наблюдаемую скорость выхода серы, нормированную на удельную поверхность,

определяли по формуле:

$$W \text{ (моль серы/ч}\times\text{м}^2) = Y \times (C^{\circ}_{\text{H}_2\text{S}} + C^{\circ}_{\text{SO}_2}) \times U / (V \times m \times S_{\text{уд}} \times 100\%),$$

где U - скорость расхода сухой газовой смеси (л/ч), V - мольный объем газа (л/моль),
 m - масса катализатора (г), $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность катализатора ($\text{м}^2/\text{г}$).

Данные, характеризующие физико-химические свойства и активность катализаторов, представлены на Фиг.1а и б и в таблицах 1 и 2. Фиг.1 иллюстрирует влияние пористой структуры на активность катализаторов на основе оксида алюминия в реакции Клауса

Фиг.1а иллюстрирует зависимость активности катализаторов в кинетической области протекания реакции от объема мезопор диаметром 3-10 нм. В таблице 1 приведены величины скорости образования серы для катализаторов, использованных для определения активности в кинетической области протекания реакции, и катализатора-прототипа - алюмооксидного катализатора марки АНКС-11К, их суммарный объем пор и удельная поверхность.

Фиг.1б иллюстрирует зависимость активности катализаторов в диффузионной области протекания реакции от соотношения объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм при объеме мезопор диаметром 3-10 нм не ниже 0,12 нм. В таблице 2 приведены значения выхода серы для катализаторов, использованных для определения активности в диффузионной области протекания реакции, и катализатора-прототипа - алюмооксидного катализатора марки АНКС-11К, их прочность и насыпная плотность.

Из данных, представленных на Фиг.1а, видно, что на катализаторах с объемом мезопор диаметром 3-10 нм ниже $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ скорость образования серы (W) является относительно низкой. Эти катализаторы также имеют относительно низкие величины суммарного объема пор (менее $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$) и удельной поверхности (менее $280 \text{ м}^2/\text{г}$) (табл.1). Для достижения максимальной каталитической активности объем мезопор ($d=3-10 \text{ нм}$) должен быть не менее $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$. Суммарный объем пор этих катализаторов выше $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность не ниже $280 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из данных, представленных на Фиг.1б и в таблице 2, видно, что выход серы падает с увеличением соотношения $V_{\text{пор}3-10 \text{ нм}}/V_{\text{пор}>1000 \text{ нм}}$. На катализаторах, у которых соотношение $V_{\text{пор}3-10 \text{ нм}}/V_{\text{пор}>1000 \text{ нм}}$ меньше 5, выход серы превышает 40%.

Катализаторы, у которых $V_{\text{пор}3-10 \text{ нм}}/V_{\text{пор}>1000 \text{ нм}}$ меньше 3, являются еще более эффективными (выход серы на этих катализаторах выше 50%) и имеют пониженную насыпную плотность (не выше $0,7 \text{ г}/\text{см}^3$). Однако катализаторы с соотношением $V_{\text{пор}3-10 \text{ нм}}/V_{\text{пор}>1000 \text{ нм}}$ меньше 1, обладая максимальной активностью в диффузионной области протекания реакции, имеют низкую механическую прочность (ниже 6 МПа).

Из сопоставления характеристик заявленного катализатора и катализатора-прототипа (АНКС-11К), имеющих одинаковый химический и фазовый состав, видно, что эти катализаторы обладают удельной поверхностью выше $280 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом мезопор $V_{\text{пор}3-10 \text{ нм}}$ выше $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$, насыпной плотностью ниже $0,7 \text{ г}/\text{см}^3$, характеризуются сопоставимой каталитической активностью в кинетической области (таблица 1). Однако заявленный катализатор имеет значительно более низкие значения соотношения $V_{\text{пор}3-10 \text{ нм}}/V_{\text{пор}>1000 \text{ нм}}$ и, соответственно, значительно более высокую активность в диффузионной области, чем катализатор-прототип (таблица 2).

Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется следующими примерами и таблицами 3, 4.

Пример 1.

Исходное сырье - продукт центробежной термической активации гидраргиллита, имеющий состав $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,28(\text{OH})_{0,28}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ и содержащий (без дополнительных стадий отмывки или смешения) 1500-1800 ppm Na_2O , измельчают в виброшаровой мельнице непрерывного действия до частиц со средним размером 5-35 мкм. В режиме пневмотранспорта измельченный продукт ЦТА подают на дисковый гранулятор. Расход сырья составляет 60 кг/ч. Одновременно через форсунку подают увлажняющий раствор, содержащий порообразующую выгорающую добавку - поливиниловый спирт (ПВС) с концентрацией 5 мас.%. Также через второй дозатор подают порообразующую невыгорающую добавку - продукт ЦТА со средним размером частиц 80-100 мкм. Расход добавки составляет 340 кг/ч. Процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 15/85.

Окатывание ведут в непрерывном режиме. По мере достижения определенного размера (в диапазоне 2,8-8 мм) гранулы под действием центробежной силы пересыпаются через край гранулятора и с помощью ленточного транспортера поступают в емкости для гидратации. Емкости закрывают, и за счет экзотермической реакции масса, находящаяся в них, разогревается до температуры 60-95°C. Гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 4-х ч, после чего открывают и сушат на воздухе. В завершение процесса гранулы прокаливают в печи непрерывного действия при температуре 450°C в течение 4-х ч при скорости разогрева слоя до температуры прокаливания 20°C/ч и объемной скорости подачи воздуха 100 ч⁻¹.

Пример 2.

Пример 2 аналогичен примеру 1, за исключением следующих изменений:

- состав исходного сырья - продукта центробежной термической активации гидраргиллита - $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,14(\text{OH})_{0,14}\cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$;
- увлажняющий раствор не содержит выгорающей добавки;
- процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 98/2;
- гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 48 ч;
- прокаливание гранул ведут при температуре 400°C в течение 8 ч при объемной скорости подачи воздуха 1000 ч⁻¹.

Пример 3.

Пример 3 аналогичен примеру 2, за исключением следующих изменений:

- состав исходного сырья - продукта центробежной термической активации гидраргиллита - $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$;
- в качестве невыгорающей порообразующей добавки используют термоактивированный гидроксид алюминия со средним размером частиц 80-100 мкм;
- процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 70/30;
- гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 2 ч;
- прокаливание гранул ведут при температуре 450°C в течение 4 ч при скорости разогрева слоя до температуры прокаливания 100°C/ч.

Пример 4.

Пример 4 аналогичен примеру 2, за исключением следующих изменений:

- в качестве сырья используют измельченный в дезинтеграторе до частиц со средним

размером 5-35 мкм термоактивированный гидроксид алюминия, имеющий состав $Al_2O_3 \cdot 0,2(OH)_{0,2} \cdot 0,25H_2O$;

- процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 15/85;

- в качестве невыгорающей порообразующей добавки используют продукт центробежной термической активации гидраргиллита со средним размером частиц 80-100 мкм;

- гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 10 ч;

- прокаливание гранул ведут при температуре 300°C в течение 8 ч.

Пример 5.

Пример 5 аналогичен примеру 4, за исключением следующих изменений:

- в качестве порообразующей невыгорающей добавки используют гидраргиллит со средним размером частиц 80-100 мкм,

- процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 20/80;

- гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 4 ч;

- прокаливание в печи непрерывного действия ведут при температуре 450°C в течение 4 ч при скорости разогрева слоя до температуры прокаливания 100°C/ч.

Пример 6.

Пример 6 аналогичен примеру 4, за исключением следующих изменений:

- в качестве порообразующей невыгорающей добавки используют древесный уголь;

- гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 48 ч;

- прокаливание гранул ведут при температуре 600°C в течение 4 ч и скорости разогрева слоя до температуры прокаливания 200°C/ч.

Процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 85/15

Пример 7.

Пример 7 аналогичен примеру 2, за исключением следующих изменений:

- в качестве порообразующей невыгорающей добавки используют древесную муку;

- гранулы выдерживают в емкостях для гидратации в течение 48 ч;

- прокаливание гранул ведут при температуре 550°C в течение 8 ч при скорости разогрева слоя до температуры прокаливания 200°C/ч.

Процентное соотношение исходного сырья и невыгорающей добавки составляет 95/5.

Пример 8.

Пример 8 аналогичен примеру 1, за исключением того, что в процессе не используют невыгорающих порообразующих добавок, а в качестве выгорающей порообразующей добавки в увлажняющий раствор вводят карбоксиэтилцеллюлозу с концентрацией 1 мас. %.

Пример 9.

Пример 9 аналогичен примеру 8, за исключением того, что в качестве выгорающей порообразующей добавки в увлажняющий раствор вводят карбоксиметилцеллюлозу с концентрацией 3 мас. %.

Пример 10.

Пример 10 аналогичен примеру 8, за исключением того, что в качестве исходного сырья используют продукт центробежной термической активации гидраргиллита со средним размером частиц 5-35 мкм, а в качестве выгорающей порообразующей добавки в увлажняющий раствор вводят глицерин с концентрацией 5 мас. %.

Пример 11.

Пример 11 аналогичен примеру 1, за исключением того, что в процессе не используют порообразующих добавок.

Пример 12 - прототип по способу приготовления

Быстро дегидратируют гидраргиллит при 800°C с помощью потока горячего газа для получения продукта А с содержанием 3600 ppm Na₂O. Часть продукта А вводят в автоклав с дистиллированной водой с рН, равным 7. Автоклав встряхивают и нагревают в течение 5 ч при 135°C. Полученную суспензию окиси алюминия сушат в течение 3 ч при 110°C, прокаливают при 600°C и получают продукт Б с содержанием Na₂O 800 ppm. Смешивают продукты А и В в соотношении 50:50. Затем гранулируют в шарики с диаметром между 3,1 и 6,3 мм. При этом содержание Na₂O в этих шариках составляет около 0,2 мас. %.

Условия получения катализаторов и их характеристики представлены в таблицах 3 и 4 соответственно.

Данные, представленные в таблице 4, позволяют сделать вывод, что катализатор, полученный предлагаемым способом, не уступая по активности, прочности и удельной поверхности катализатору, полученному по способу-прототипу, имеет меньшую насыпную плотность.

В результате использования предлагаемого способа упрощается технология получения катализатора за счет того, что из технологического процесса исключаются стадии гидротермической обработки, сушки в сушильном шкафу, приготовления исходного сырья перед гранулированием смешением в определенной пропорции продуктов, отмытых и не отмытых от Na₂O.

Таблица 1

Активность в реакции Клауса в кинетической области, суммарный объем пор и удельная поверхность катализаторов, имеющих различный объем мезопор диаметром 3-10 нм

	V _{пор3-10 нм} , см ³ /г	W×10 ⁴ , моль S/ч×м ²	Объем пор, см ³ /г	S _{Бэт} , м ² /г
	0,04	2,0	0,22	267
	0,06	2,3	0,24	270
	0,08	2,9	0,28	273
	0,11	3,4	0,31	295
	0,12	3,9	0,40	321
	0,14	3,9	0,41	312
	0,20	3,9	0,44	345
	0,26	4,0	0,54	330
	0,34	3,9	0,55	328
Катализатор АНКС-11К - прототип	0,25	3,6	0,49	327

Таблица 2

Активность в реакции Клауса в диффузионной области, прочность и насыпная плотность катализаторов, имеющих объем мезопор диаметром 3-10 нм не ниже 0,12 нм и различное соотношение объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм

	V _{пор3-10 нм} /V _{пор>1000 нм} , см ³ /г	Выход серы, %	Прочность, МПа	Насыпная плотность, г/см ³
	0,4	59	5,8	0,64
	1,0	56	6,5	0,65
	2,3	53	7,3	0,66
	2,9	50	7,9	0,67
	3,1	46	11,8	0,70
	4,7	42	13,4	0,76
	6,5	26	19,0	0,85
	10,0	14	21,8	0,90
Катализатор АНКС-11К - прототип	12,5	15	5,7	0,65

Таблица 3

Условия получения образцов алюмооксидного катализатора по примерам 1-11

№ приме- ра	Исходное сырье, состав	Порообразующие добавки, % мас.		Параметры стадий					
		Невыгорающие	Выгорающие	$\tau_{\text{гидратации}}, \text{ч}$	Прокаливание				
					T, °C	$\tau, \text{ч}$	$U_T, \text{°C}\cdot\text{ч}^{-1}$	$V_{\text{газа}}, \text{ч}^{-1}$	
5	1	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,28(\text{OH})_{0,28}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	85 ЦТА	5 ПВС	4	450	4	20	100
	2	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,14(\text{OH})_{0,14}\cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	2 ЦТА	-	48	400	8	200	1000
	3	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$	30 ТГА	-	2	450	4	100	1000
	4	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,2(\text{OH})_{0,2}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	15 ЦТА	-	10	300	8	20	1000
	5	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,2(\text{OH})_{0,2}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	80 Гидраргиллит	-	4	450	4	100	100
10	6	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,2(\text{OH})_{0,2}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	15 ДУ	-	48	600	4	200	1000
	7	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,14(\text{OH})_{0,14}\cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	5 ДМ	-	48	550	8	200	1000
	8	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,28(\text{OH})_{0,28}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	-	1 КЭЦ	4	450	4	20	100
	9	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,28(\text{OH})_{0,28}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	-	3 КМЦ	6	450	4	20	100
	10	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,28(\text{OH})_{0,28}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	-	5 Глицерин	4	450	4	20	100
	11	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,28(\text{OH})_{0,28}\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	-	-	20	400	4	20	100

Таблица 4
Физико-химические свойства алюмооксидных катализаторов и их активность в реакции Клауса в условиях внутридиффузионного торможения

Катализатор по примеру №	Фазовый состав, %		$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$\Sigma V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{3-10 \text{ нм}}, \text{см}^3/\text{г}$		$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	P, МПа	Выход се- ры, %	
	$\text{РА}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$								
20	1	73	27	354	0,45	0,18	1,2	0,65	6,4	53
	2	75	25	320	0,32	0,12	3,0	0,64	8,9	48
	3	70	30	315	0,48	0,22	2,4	0,67	7,3	50
	4	70	30	312	0,46	0,12	3,7	0,66	10,2	45
	5	70	30	318	0,44	0,20	4,1	0,69	12,0	43
	6	65	35	332	0,60	0,16	0,4	0,61	5,0	58
25	7	65	35	341	0,53	0,15	1,0	0,63	6,1	58
	8	75	25	342	0,49	0,28	4,7	0,75	12,5	43
	9	75	25	358	0,60	0,35	5,0	0,74	10,1	41
	10	85	15	365	0,40	0,25	2,5	0,67	8,2	49
	11	45 ПБе, 55 (РА+ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)		279	0,22	0,20	7,3	0,90	19,0	26
30	12*	80	20	362	0,48	0,28	2,3	0,71	8,8	47

*Образец катализатора приготовлен по способу-прототипу.

Формула изобретения

1. Катализатор получения элементарной серы по процессу Клауса на основе оксида алюминия, представляющий собой смесь $\chi\text{-}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и рентгеноаморфной фазы оксида алюминия в следующем соотношении, мас. %:

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и рентгеноаморфная фаза	65-99,9
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,1-35,

отличающийся тем, что в катализаторе объем мезопор диаметром от 3 до 10 нм составляет 0,12-0,35 $\text{см}^3/\text{г}$, а соотношение объема мезопор диаметром 3-10 нм к объему ультрамакропор диаметром выше 1000 нм меньше или равно 5.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он имеет суммарный объем пор 0,3-0,6 $\text{г}/\text{см}^3$ при величине удельной поверхности не ниже 280 $\text{м}^2/\text{г}$.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он имеет насыпной вес в диапазоне 0,6-0,7 $\text{г}/\text{см}^3$ при механической прочности на раздавливание не ниже 6 МПа.

4. Способ приготовления катализатора получения элементарной серы по процессу Клауса, включающий стадию гранулирования наноструктурированного

термоактивированного гидроксида алюминия, гидратацию свежеформованных сферических гранул в изолированных емкостях, сушку и термическую обработку, отличающийся тем, что на стадии гранулирования в наноструктурированное кислородсодержащее соединение алюминия, содержащее не более 1500-1800 ppm Na₂O,

5 вводят порообразующие выгорающие и/или невыгорающие добавки, в результате чего получают катализатор по любому из пп.1-3.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что гидратацию свежеформованных гранул проводят в насыщенных парах воды за счет саморазогрева гранул при температуре 60-95°C в течение 2-48 ч.

10 6. Способ по п.4, отличающийся тем, что термическую обработку гранул проводят в токе воздуха при температуре 300-600°C в течение 4-8 ч при скорости разогрева слоя гранул до температуры прокаливания 20-200°C/ч.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что термическую обработку гранул проводят при объемной скорости подачи воздуха не ниже 100 ч⁻¹.

15 8. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве порообразующих невыгорающих добавок используют соединения алюминия со средним размером частиц 80-100 мкм, такие как: гидраргиллит (гиббсит), термоактивированный гидроксид алюминия, продукт центробежнотермической активации гидраргиллита в количестве до 85 мас.%.

20 9. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве порообразующих выгорающих добавок используют, например, древесный уголь, древесную муку в количестве до 15 мас.%.

10. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве порообразующих выгорающих добавок используют, например, растворы поливинилового спирта, глицерина, карбоксиметилцеллюлозы и карбоксиэтилцеллюлозы с концентрацией до 5 мас.%.

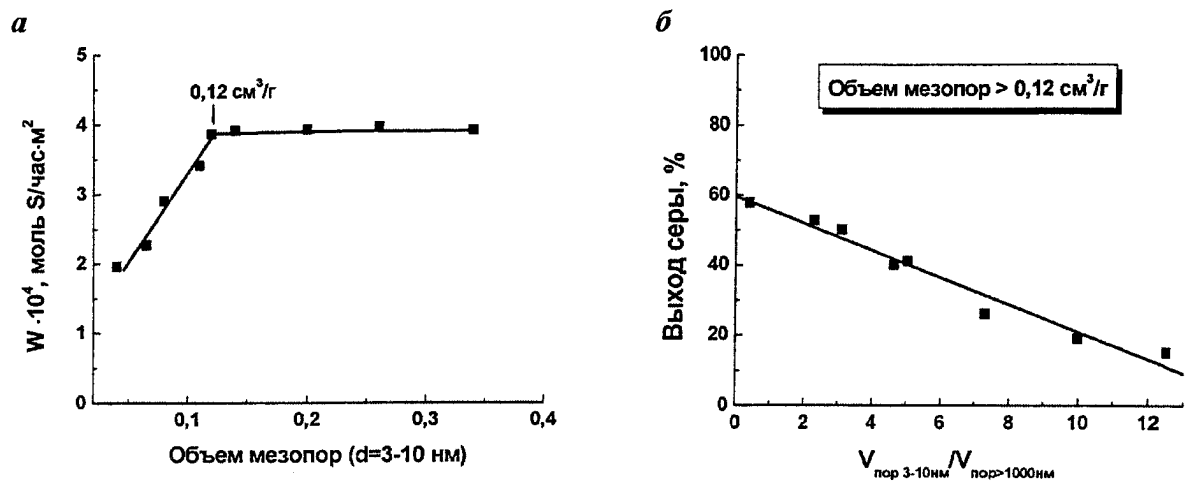
25 11. Способ проведения процесса Клауса, заключающийся в пропускании газов, содержащих сернистые соединения, через неподвижный слой катализатора на основе оксида алюминия, отличающийся тем, что используют катализатор, определенный в пп.1-3 или полученный способом по любому из пп.4-10.

30

35

40

45



Фиг. 1