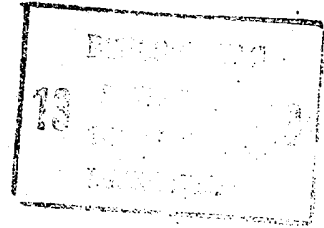




3 (5D) C 01 B 17/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

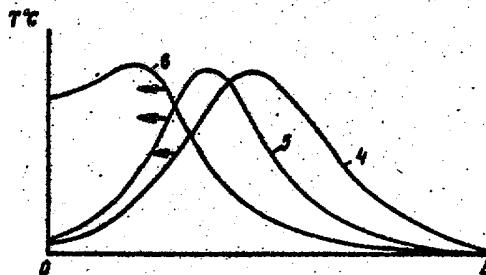
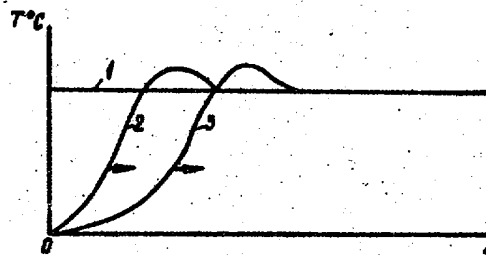


# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 2978340/23-26
- (22) 03.09.80
- (46) 15.12.84. Бюл. № 46
- (72) Г.К. Боресков, Ю.Ш. Матрос,  
А.И. Оружейников, А.В. Филатов,  
В.И. Волков, А.И. Топоровский,  
В.А. Орлов и Н.Н. Кундо
- (71) Ордена Трудового Красного Зна-  
мени институт катализа СО АН СССР
- (53) 661.212(088.8)
- (56) 1. Егоров Н.Н. и др. Очистка  
от серы коксовального и других горю-  
чих газов. М., 1960, с. 306-310.  
2. "Химическая промышленность",  
1965, № 3, с. 31.
- (54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕН-  
ТАРНОЙ СЕРЫ из сероводородсодержащих

газов путем контактирования с сер-  
нистым газом в присутствии катализа-  
тора, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и  
повышения производительности, процесс  
ведут при циклическом попеременном  
изменении места ввода и вывода реак-  
ционной смеси из слоя катализатора,  
причем через каждые 1-100 циклов  
продолжительностью 1-300 мин проводят  
один цикл с длительностью, превышаю-  
щей предыдущие в 1-10 раз.

2. Способ по п.1, отличаю-  
щийся тем, что процесс ведут  
при начальной температуре реакцион-  
ной смеси 20-200°C.



Изобретение относится к химической, нефтехимической, металлургической и другим смежным отраслям промышленности и может быть использовано в производстве серы и для обезвреживания сернистых отходящих газов металлургических производств.

В настоящее время серу получают путем проведения процесса Клауса (сжигание сероводорода с образованием элементарной серы и сернистого ангидрида с последующим взаимодействием непрореагировавшего сероводорода с двуокисью серы) и путем прямого восстановления сернистого газа (метаном, природным газом, газом конверсии) с последующим взаимодействием непрореагировавшей двуокиси серы и частично образовавшихся сероводорода, сероуглерода и сероокиси углерода (вторая стадия процесса Клауса).

Известные промышленные схемы получения серы на второй стадии процесса Клауса состоят из нескольких последовательно расположенных ступеней конверсии, представляющих собой аппараты с адиабатическим слоем катализатора, работающим в стационарном режиме [1].

Оптимальный температурный режим обратимого экзотермического процесса, каким являются реакции между двуокисью серы и сероводородом и двуокисью серы и сероокисью водорода, требует уменьшения температуры с ростом выхода серы. Приближение к оптимальному режиму в стационарном способе достигается в результате промежуточного теплоотвода между ступенями конверсии.

Специфика реакции между сероводородом и двуокисью серы заключается в большой скорости химического процесса и незначительных энергиях активации реакции, что в принципе, позволяет осуществлять процесс при низких температурах и достигать высоких степеней конверсии. Однако из-за опасности блокировки поверхности катализатора сконденсировавшейся серой при традиционном многоступенчатом способе становится вынужденным переход к высоким температурам реакции, что сдвигает химическое равновесие в неблагоприятную сторону.

Известен способ осуществления реакции между сероводородом и дву-

окисью серы, согласно которому сера образуется в двух ступенях конверсии при температурах реакции 200-450°C и атмосферном давлении. При этом газ, поступающий в первую каталитическую ступень, нагревают до 200-230°C, чтобы на выходе (с учетом повышения температуры газа на 70-90°C за счет тепла протекающих реакций) его температура была выше точки росы серы. Затем реакционные газы охлаждают, конденсируют при 130-160°C образовавшуюся серу, снова нагревают до температуры 200-230°C и подают во вторую каталитическую ступень, после которой газы еще раз охлаждают и конденсируют серу. Степень конверсии на первой ступени составляет 60-75%, а на второй ступени - 75-80%. Общая степень конверсии серосодержащих газов в элементарную серу составляет 90-97% [2].

В том случае, если в исходном газе содержится сероокись углерода и сероуглерод, то температуру на первой ступени конверсии поддерживают в пределах 300-450°C. В дальнейшем весь процесс ведут аналогичным образом.

Целью изобретения является создание такого способа проведения реакции сернистого ангидрида с сероводородом (реакция Клауса) на существующих катализаторах при атмосферном давлении и температурах в слое 200-600°C, который обеспечивал бы увеличение производительности контактного узла как за счет более высокой степени превращения реакционной смеси, так и за счет упрощения технологии и ликвидации промежуточных теплообменных устройств. Это приведет к снижению удельных капитальных затрат на сооружение контактного узла и повысит надежность его в работе.

Цель достигается тем, что процесс Клауса ведут при циклическом попеременном изменении места ввода и вывода реакционной смеси из слоя катализатора, причем через каждые 1-100 циклов продолжительностью 1-300 мин проводят один цикл с длительностью, превышающей предыдущие в 1-10 раз. При этом начальную температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 20-200°C.

Проведение процесса при вышеуказанном нестационарном режиме создает

зону реакции, которая движется в направлении, совпадающем с направлением подачи реакционной смеси в слой катализатора. Под зоной реакции здесь понимается область температур 250-500°C, благоприятных для протекания реакций образования элементарной серы с заметной скоростью. Зона реакции должна занимать от 30 до 80% длины слоя катализатора. Для того чтобы химический процесс был непрерывным и устойчивым, в нестационарном режиме необходимо удерживать движущуюся зону реакции в пределах слоя.

При нестационарном режиме ведения процесса Клауса, благодаря тепловой емкости периодически нагреваемого и охлаждаемого катализатора температура реагирующих газов всегда уменьшается на выходе из слоя. В таком реакторе создается режим, близкий к теоретическому оптимальному (уменьшение температуры с ростом степени превращения смеси), в результате чего количество серы на выходе заметно превышает показатели существующих производств. Катализатор при работе по этому способу, кроме основного назначения - ускорять химическую реакцию, выполняет еще и функцию регенератора тепла, заменяя тем самым теплообменные устройства, которые имеются между ступенями конверсии в стационарном способе. Теплообмен между газом и катализатором осуществляется не через металлическую стенку и в отдельном аппарате, а наиболее эффективно - прямым контактом газа с частицами катализатора.

При таком способе ведения процесса торцовые участки слоя могут иметь более низкую температуру, чем точка росы серы, которая определяется парциальным давлением паров продукта. На этих участках слоя возможна конденсация серы. Поэтому целесообразно после нескольких переключений с некоторой определенной длительностью периодически проводить один более длительный цикл. Длительность такого цикла должна позволять зоне высоких температур подходить близко к концу слоя. В результате этого жидкая сера испаряется и покидает реактор с реакционным потоком, а часть серы стекает с катали-

затора и выводится из нижней части аппарата.

**Пример 1.** На вход реакционного аппарата с одним адиабатическим слоем катализатора подают газовую смесь, содержащую 4% сернистого ангидрида, 8% сероводорода, 88% инертных. Высота слоя катализатора 1,5 м, линейная скорость реакционной смеси, пересчитанная на нормальные условия, 0,15 м/с, температура смеси на входе в слой 120°C.

На чертеже приведены профили температур  $T$  по длине слоя катализатора  $l$  в различные моменты времени  $t$ . До ввода реакционной смеси в реактор ( $t_1 = 0$ ) слой катализатора разогрет до температуры 400°C (прямая 1). В момент времени  $t_1 = 0$  в слой вводят реакционную смесь с температурой 120°C. Кривые 2 и 3 соответственно показывают профили температур по длине слоя в следующие друг за другом моменты времени  $t_2$  и  $t_3$ . В момент времени  $t_3$  переключают место ввода реакционной смеси (точка  $l = 0$ ) на точку, соответствующую  $l = L$  ( $L$  - длина слоя катализатора), т.е. изменяют направление подачи реакционной смеси на противоположное. Профили температур в последующие моменты времени  $t_4$  и  $t_5$  показаны линиями 4 и 5 соответственно. В момент времени  $t_6$  опять производят переключение потока реакционной смеси. После ста таких переключений в реакторе устанавливаются вынужденные периодические колебания температурных и концентрационных полей. Длительность одного такого полного цикла составляет 300 мин. В это время на холодных торцах слоя происходит конденсация серы. Для удаления из реактора жидкого продукта проводится один цикл с длительностью, превышающей предыдущие в 10 раз (3000 мин). В этом случае зона высоких температур подходит близко к торцам слоя катализатора (линия 6), сконденсировавшийся продукт испаряется и с реакционным потоком покидает реактор. Затем процесс снова ведет с длительностью цикла 300 мин и т.д. Средняя за цикл степень превращения сернистых соединений в элементарную серу 97-99%.

**Пример 2.** То же, что и в примере 1. Длительность короткого

цикла 1 мин, длительность одного длинного цикла 10 мин.

**Пример 3.** То же, что в примере 1. Длительность коротких циклов составляет 100 мин. Через каждые 50 коротких циклов проводят один цикл, превышающий по длительности предыдущие в 5 раз (500 мин).

**Пример 4.** То же, что и в примере 1. Длительность всех циклов одинакова и составляет 50 мин. Температура реакционной смеси на входе в слой 20°C.

**Пример 5.** То же, что и в примере 1. Температура реакционной смеси на входе в слой 200°C.

**Пример 6.** То же, что и в примере 1. Состав исходной реакционной смеси: 6% двуокиси серы, 8% сероводорода, 4% сероокиси углерода и сероуглерода (в сумме), 82% инертных.

Таким образом, предлагаемый способ получения элементарной серы из сероводорода и сернистого ангидрида

в нестационарном режиме по сравнению с известными способами обеспечивает следующие преимущества:

1. Высокую степень превращения исходных продуктов в элементарную серу (до 99%) при использовании существующих катализаторов за счет создания температурных условий, близких к оптимальным.

2. Значительное снижение капитальных затрат на строительство контактного аппарата за счет промежуточных теплообменных устройств.

3. Снижение эксплуатационных энергетических затрат за счет уменьшения гидравлического сопротивления контактного аппарата и возможности работы при низких температурах реакционной смеси.

4. Возможность перерабатывать в одном слое катализатора сероокись углерода и сероуглерод за счет наличия высокотемпературной реакционной зоны.

Редактор О. Юркова

Техред М.Надь

Корректор О. Тигор

Заказ 9207/2

Тираж 463

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4