

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040662**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.07.12

(21) Номер заявки
201990462

(22) Дата подачи заявки
2013.11.08

(51) Int. Cl. **B01J 23/881** (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/04 (2006.01)
C01B 17/04 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА ПОТОКА ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО H₂S**

(31) 12191734.8

(32) 2012.11.08

(33) EP

(43) 2019.07.31

(62) 201500508; 2013.11.08

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СТАМИКАРБОН Б.В. ЭКТИН
АНДЕР ТЕ НЕЙМ ОФ МТ
ИННОВЕЙШН СЕНТР (NL)**

(72) Изобретатель:
**Пало Эмма, Барбато Лючия, Колоцци
Микеле, Анджелини Фабио, Пальма
Винченцо, Вайано Винченцо (IT)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б., Чекалкин А.Ю. (RU)

(56) US-A1-2001000475
US-A-4666878
US-A1-2004077906
W L.T.; M. RAMSELAAR ET AL.:
"Sulfidation of alumina-supported iron and
iron-molybdenum oxide catalysts", APPLIED
CATALYSIS, vol. 65, 1 January 1990 (1990-01-01),
pages 69-84, XP055050015, page 70, lines 24-27 page
71, line 12-28
US-A-5948382
US-A1-2003031607
WO-A1-2011050439

(57) Описывается катализатор, подходящий для использования при каталитическом окислительном крекинге потока газа, содержащего H₂S, в частности, в случае содержания в потоке также метана и/или аммиака. Катализатор содержит железо и молибден, нанесенные на носитель, содержащий алюминий. Носитель предпочтительно представляет собой оксид алюминия. Железо и молибден предпочтительно находятся в форме сульфидов. Также описывается способ получения катализатора в соответствии с изобретением.

B1

040662

040662

B1

Область техники, к которой относится изобретение

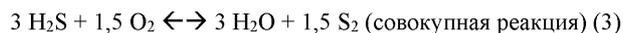
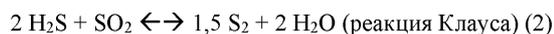
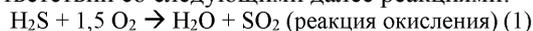
Изобретение относится к способу получения катализатора, подходящего для использования в каталитическом окислительном крекинге потока газа, содержащего H_2S .

Уровень техники

Установки для извлечения серы разработаны для удаления H_2S из кислых газов, содержащих H_2S , из систем регенерации амина и из отпарных колонн кислой воды, производя серу, представляющую собой нетоксичный продукт, который может храниться и продаваться в жидкой или в твердой форме различным пользователям для множества различных областей промышленного применения. Кислые газы из систем регенерации амина и отпарных колонн кислой воды, содержащие переменное количество H_2S , подвергаются обработке в установке для извлечения серы (SRU), в общем случае имеющей в своей основе модифицированный способ Клауса, для объемного извлечения серы, а впоследствии в секции обработки хвостовых газов (TGT) для глубокого извлечения серы. Другие примеси, содержащиеся в кислых газах, в том числе аммиак и углеводороды, разрушаются в секции Клауса.

Модифицированный способ Клауса сам по себе обеспечивает извлечение приблизительно 94-96% (2 каталитические ступени) или 95-98% (3 ступени) серы в исходном сырье. Поэтому в случае необходимости достижения более высокой степени извлечения серы (SRE) потребуется дополнительная обработка хвостовых газов способа Клауса.

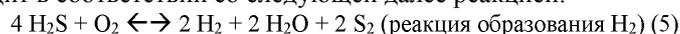
Модифицированный способ Клауса включает субстехиометрическое сжигание потока кислого газа в термическом реакторе (термическая ступень) со следующим далее каталитическим превращением в реакторах Клауса (каталитическая ступень). В секции Клауса одна треть совокупного количества H_2S окисляется с образованием SO_2 , который вступает в реакцию с оставшимся сероводородом H_2S с образованием серы и воды в соответствии со следующими далее реакциями:



Цель данного способа заключается в стимулировании прохождения совокупной реакции почти что до полного завершения. В термическом реакторе Клауса сероводород H_2S , содержащийся в кислом газе, сжигают при использовании воздуха (или при использовании воздуха, обогащенного по кислороду, в некоторых конкретных случаях) в специфической горелке, и только одна треть совокупного количества H_2S окисляется с образованием SO_2 , в то время как остальные две трети в реакцию не вступают. Совокупное количество воздуха является в точности достаточным для окисления одной трети совокупного количества H_2S и полного окисления всех углеводородов и аммиака, содержащихся в исходном сырье; поэтому молярное соотношение $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ в исходном сырье составляет приблизительно 2:1 в целях достижения соотношения $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ в хвостовых газах способа Клауса, в точности составляющего 2:1 или насколько возможно близкого к нему, что представляет собой стехиометрическое соотношение для реакции Клауса, таким образом доводя до максимума степень извлечения серы. Во время сжигания кислого газа небольшая часть H_2S (обычно 5-7%) диссоциирует с образованием водорода и серы в соответствии со следующей далее реакцией:



В соответствии с данными авторов Clark et al., Alberta Sulphur Research Ltd. (ASRL) образование водорода также происходит в соответствии со следующей далее реакцией:



Также происходят и несколько побочных реакций, приводящих к разрушению аммиака и углеводородов и к образованию карбонилсульфида COS и сероуглерода CS_2 . В целях завершения реакций Клауса требуется подходящее время пребывания в термическом реакторе при высокой температуре.

За термическим реактором Клауса обычно следует котел-утилизатор, где отходящий поток печи охлаждаются приблизительно до 300°C и тепло рекуперировать в результате генерирования водяного пара высокого давления и при использовании конденсатора серы, где технологический газ охлаждаются до температуры конденсации серы в результате генерирования водяного пара низкого давления, а жидкую серу отделяют.

За термической ступенью Клауса в общем случае следуют две или три каталитические ступени, при этом каждая ступень образована повторным подогревателем газа для доведения газа до оптимальной температуры реакции, каталитическим реактором, где имеет место реакция Клауса, и конденсатором серы, где газ охлаждаются, а жидкую серу конденсируют и отделяют. Реакция Клауса представляет собой экзотермическую равновесную реакцию, термодинамически улучшаемую низкими температурами. Первый каталитический реактор Клауса частично заполнен катализатором Клауса (на основе оксида алюминия) для улучшения прохождения реакции Клауса, а частично заполнен специфическим катализатором, обеспечивающим высокую степень превращения (на основе диоксида титана) для улучшения прохождения гидролиза COS и CS_2 . Второй и третий каталитические реакторы Клауса, в случае наличия таковых, в общем случае заполнены катализатором Клауса (на основе оксида алюминия) для улучшения прохождения реакции Клауса.

В целях удовлетворения требования достижения степени извлечения серы >99%, обычно требуемой в случае установки для извлечения серы, за секцией Клауса в общем случае следует секция обработки хвостовых газов. На протяжении ряда лет было предложено несколько различных альтернативных способов увеличения степени извлечения серы, таких как способ SCOT, способ RAR, способ CBA, способ CLINSULF/DEGSULF или способ BSR Selectox. В традиционной секции восстановительной обработки хвостовых газов технологический газ из секции Клауса предварительно нагревают и объединяют с водородом из внешнего источника перед подачей в реактор гидрирования, где все соединения серы превращаются в H_2S на специфическом катализаторе восстановления (на основе оксидов Co и Mo), который осуществляет функции как гидрирования, так и гидролиза. Отходящий поток из реактора охлаждают в закалочной башне при использовании циркулирующего конденсата водяного пара. Сероводород H_2S , полученный в реакторе гидрирования, извлекают в аминовом абсорбере при использовании специфического водного раствора амина и отправляют на рецикл в секцию Клауса с верха регенератора амина, где обогащенный раствор подвергают десорбированию.

Хвостовые газы из аминного абсорбера отправляют в печь термического дожигания для окисления остаточного сероводорода H_2S и других соединений серы, таких как COS и CS_2 , с образованием SO_2 перед сбросом в атмосферу через соответствующую дымовую трубу.

Основные недостатки традиционного агрегата Клауса заключаются в потребности для восстановления технологического газа в секции TGT в крупном и дорогостоящем оборудовании при наличии очень низкой экономической ценности серы, непрерывных выбросов SO_x (SO_2 и SO_3), CO, CO_2 , NO_x плюс следовых количеств H_2S в атмосферу и непрерывного подвода водорода из сети.

В некоторых установках, где водород недоступен, например на газовых месторождениях, восстановительную газовую смесь генерируют в генераторе восстановительного газа в результате субстехиометрического сжигания топливного газа.

Основной недостаток такой альтернативной конфигурации заключается в более крупном размере оборудования в сопоставлении с традиционной установкой Клауса. Это обусловливается большим на 10-15% расходом технологического газа вследствие значительных количеств инертных соединений, поступающих от введенного в технологическую линию сжигания топливного газа (в основном азота из воздуха и воды и диоксида углерода от сжигания).

Как это упоминалось в публикации Clark, Catalysis Communications, 5 (2004), 743-747, извлечение H_2 из H_2S представляет собой давно существующую цель в промышленности. Автор Clark обращается к нему при использовании неполного окисления H_2S на катализаторах на основе оксида алюминия. Ключом к данному способу, как утверждается, является промотирование прохождения реакции между H_2S и O_2 с образованием водорода, воды и серы при регулируемой температуре с использованием внешней печи. К восстановлению выбросов в атмосферу не обращаются.

На протяжении ряда лет были предложены некоторые альтернативные способы, которые обращаются к термическому или каталитическому неполному окислению H_2S .

В патентах США № 6946111 и 6800269 компании Conoco Inc. описываются способы удаления H_2S из потока газа, содержащего H_2S , - в первом патенте - и из потока сбросного газа, обогащенного по H_2S , - во втором патенте, включающие реактор беспламенного кратковременного контактирования, заполненный подходящим катализатором для реакции неполного окисления H_2S с образованием серы и воды при использовании воздуха или обогащенного воздуха или чистого кислорода при соотношении H_2S/O_2 в исходном сырье, составляющем приблизительно 2:1, со следующими далее зоной охлаждения и конденсатором серы. Основная цель первого патента заключается в десульфуризации потока газа, в то время как основная цель второго патента заключается в предложении альтернативного решения для традиционного термического реактора в установке Клауса. Оба патента имеют в своей основе реакцию каталитического неполного окисления сероводорода при использовании кислорода для получения серы и воды.

В патенте США № 7560088 компании Conoco Phillips Company описывается способ удаления серы из потока газа, содержащего H_2S , при использовании компактной системы, включающей зону реакции каталитического неполного окисления при беспламенном кратковременном контактировании со следующими далее зоной регулирования температуры, первой зоной каталитической реакции Клауса, второй зоной регулирования температуры, первым выпускным отверстием для жидкой серы и первым выпускным отверстием для отходящего газообразного потока. Основная цель данного патента заключается в предложении альтернативного решения для традиционной установки Клауса на основании каталитического неполного окисления сероводорода для получения серы и воды.

В патенте США № 4481181 компании GA Technologies Inc. описывается способ удаления серы и извлечения водорода из потока газа, содержащего H_2S , сочетающий термическое неполное окисление H_2S с образованием серы и воды и термическую диссоциацию H_2S с образованием водорода и серы в одной и той же зоне реакции с предшествующей секцией нагревания исходного сырья и следующими далее зоной охлаждения и конденсатором серы при использовании чистого кислорода и существенной доли азота при соотношении H_2S/O_2 в исходном сырье в диапазоне от 10:1 до 25:1. Основная цель данного патента заключается в термическом разложении в результате неполного окисления и диссоциации сероводорода с образованием серы и водорода.

В публикации WO 2010/036941 компании Chevron U.S.A. Inc. и университета Drexel University описывается способ проведения термической диссоциации H_2S при температуре, меньшей чем $1600^\circ C$, на основе радикалов H и SH , в одном варианте осуществления на подходящем плазменном катализаторе.

Кроме того, в итальянском патенте 1203898 компании Siirtec-Nigi описывается способ, обозначаемый как HCR, на основе функционирования традиционного термического реактора Клауса при слегка повышенном соотношении H_2S/O_2 в исходном сырье в целях сохранения соотношения H_2S/SO_2 в хвостовых газах способа Клауса, значительно большего чем 2:1. Основная цель данного способа заключается в увеличении получения водорода в термическом реакторе и избегании импорта внешнего водорода в секцию TGT. Кроме того, при использовании такого способа не избегают появления выбросов установки извлечения серы.

Исходя из вышеизложенного обсуждения очевидно, что в прошлом были приложены определенные усилия в попытке предложения действенного альтернативного варианта традиционной установке Клауса. В частности, некоторые способы, которые были предложены на протяжении ряда лет, имеют в своей основе термическое или каталитическое неполное окисление H_2S , в то время как некоторые другие способы фокусируются на термическом или каталитическом крекинге H_2S . Ни один из предложенных способов не задумывается и не komponуется для осуществления превращения H_2S с образованием водорода и серы на подходящем катализаторе, способном благоприятствовать прохождению обеих реакций в одно и то же время.

В находящейся на рассмотрении одновременно с заявкой на данное изобретение заявке заявителей PCT/NL2012/050308 описывается способ получения водорода из потока газа, содержащего H_2S , в котором поток газа подвергают каталитическому окислительному крекингу с целью получения H_2 и S_2 . Изобретение, описанное в данном документе, используется для обращения к проблеме выбросов газа в атмосферу и получения в то же самое время ценного экспортируемого потока водорода.

Одна проблема в отношении потоков газа, содержащих H_2S , которые обычно подаются в устройства извлечения серы, заключается в совместном присутствии метана. Метан подвержен превращению в соединения серы, такие как CS_2 или COS , что является нежелательным. Еще одна проблема в отношении потоков газа, содержащих H_2S , которые обычно подаются в устройства извлечения серы, заключается в совместном присутствии аммиака. Аммиак обычно подвергается превращению на термической ступени установки Клауса. Однако термическое превращение аммиака включает в себе возникающую при неполном сжигании опасность образования твердых солей, таких как сульфиды или сульфиты аммония. Данные соли вызывают появление блокирования в самых холодных секциях установки Клауса, в частности в конденсаторах серы. В целях надлежащего сжигания аммиака требуется гомогенная смесь из аммиака и воздуха, а также высокая температура пламени. Однако образование оксидов азота содействует окислению диоксида серы SO_2 с образованием триоксида серы SO_3 . После этого катализатор Клауса становится сульфидированным, и для холодных частей установки наблюдается корродирование.

Было бы желательно предложить катализатор, который будет активным и селективным при окислительном крекинге H_2S , в частности, в случае одновременного присутствия NH_3 и/или CH_4 , а в более общем случае углеродсодержащих соединений.

Раскрытие изобретения

В целях лучшего обращения к одному или нескольким вышеупомянутым желаниям изобретение в одном аспекте относится к способу получения катализатора, подходящего для использования при каталитическом окислительном крекинге потока газа, содержащего H_2S , который содержит железо и молибден, нанесенные на носитель, содержащий алюминий, в котором получают водный раствор предшественников для железа и молибдена, выбираемых из группы, состоящей из тетракарбонила железа, пентакарбонила железа, наонакарбонила железа, нитратов железа, бромидов железа, хлоридов железа, фторидов железа, фосфатов железа, сульфатов железа, ацетилацетонатов железа, ацетатов железа, фумаратов железа, глюконатов железа, цитратов железа, бензоатов железа, малеатов железа, оксалатов железа, олеатов железа и стеаратов железа, комплексов железа-аммония и аналогичных предшественников молибдена, и диспергируют указанный раствор на носителе, причем перед диспергированием раствора на носителе носитель подвергают прокаливанию при температуре от 750 до $1000^\circ C$, при этом стадию прокаливания осуществляют в присутствии воздуха.

Осуществление изобретения

Изобретение в широком смысле в своей основе имеет выявление разумной комбинации каталитически активных металлов и их использование в форме катализатора, относящегося к типу с нанесением на носитель. Выбранные металлы представляют собой железо и молибден, а подложка представляет собой носитель, содержащий алюминий.

Катализатор, нанесенный на носитель, будет пониматься как относящийся к композиции катализатора, содержащей каталитически активную часть (т.е. частицы в установленном порядке, которые либо являются активными, либо превращаются в активную фазу "in situ") и каталитически неактивную часть, при этом каталитически неактивная часть (подложка) в общем случае образует большую часть катализатора. Это отличает катализатор, нанесенный на носитель, от объемного катализатора, в котором каталитически неактивная часть в общем случае представляет собой меньшую часть. Таким образом, в катали-

заторе, нанесенном на носитель, каталитически неактивная часть в общем случае составляет более чем 50% (мас.) композиции катализатора. Предпочтительно подложка образует более чем 60% (мас.), а более предпочтительно более чем 80% (мас.) совокупной композиции катализатора.

Каталитически активная часть композиции катализатора содержит железо и молибден. Данные металлы обычно присутствуют в форме частиц, диспергированных на носителе, в количестве, составляющем по меньшей мере 1% (мас.) и в общем случае достигающем вплоть до 50% (мас.) при расчете на массу композиции катализатора. Подложка содержит алюминий и в общем случае будет представлять собой оксид алюминия (Al_2O_3). Оксид алюминия может быть, например, альфа-, или тета-, или гамма-оксидом алюминия.

Железо в композиции катализатора более предпочтительно присутствует в количестве, находящемся в диапазоне от 1 до 50% (мас.), наиболее предпочтительно составляющем 2% (мас.), от композиции катализатора. Молибден в композиции катализатора присутствует в количестве, находящемся в диапазоне от 1 до 50% (мас.), наиболее предпочтительно составляющем 6% (мас.), от композиции катализатора.

Катализатор может состоять по существу из указанной композиции катализатора, т.е. алюминийсодержащего носителя и железа и молибдена, содержащихся на нем. В таком случае катализатор обычно будет иметь подходящую профилированную форму, например форму порошка или гранул. Катализатор в дополнение к композиции катализатора, содержащей носитель и активные металлы, также может содержать механическую структуру подложки, т.е. субстрат.

Необходимо понимать, что такой субстрат не является частью указанной выше композиции катализатора, но присутствует в дополнение к ней. Субстрат может представлять собой любую структуру, известную на современном уровне техники в качестве субстрата для катализаторов. В одном варианте осуществления настоящего изобретения субстрат может иметь форму бисерин, гранул, монолитной ячеистой структуры или пеноматериалов с открытыми порами. Субстрат может быть сформирован из оксида алюминия, диоксида кремния-оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана, их смесей или любого другого подходящего материала, доступного в области субстратов для катализаторов.

В случае если катализатор содержит субстрат, то обычно он будет покрыт нанесенной на носитель композицией катализатора на основе оксида алюминия, железа и молибдена.

В одном предпочтительном варианте осуществления каталитически активные металлы находятся в форме своих сульфидов. То есть, железо предпочтительно находится в форме сульфида железа, молибден предпочтительно находится в форме сульфида молибдена, а наиболее предпочтительно они оба присутствуют в форме сульфида.

Композиция катализатора изобретения может быть получена по способу, известному для специалистов в соответствующей области техники. Ссылка делается, например, на публикации "Catalyst Handbook", M.V. Twigg (Ed.), Wolfe Publishing Ltd, 1989 и "Structured Catalysts And Reactors", A. Cybulski and J.A. Moulijn (Eds.), Marcel Dekker Inc., 1998 - Chapter 21 (Transformation of a structured carrier into structured catalyst), p. 599-615.

В одном в особенности хорошо подходящем способе из предшественника получают водный раствор и проводят диспергирование указанного раствора на материале носителя в соответствии с определением в пп.1 или 4 формулы изобретения. Примерами железосодержащих предшественников являются неорганические и органические соли железа, хелаты железа, кластеры железа, гидроксиды и оксигидроксиды железа и металлоорганические комплексы железа. Представителями данных соединений являются тетракарбонил железа, пентакарбонил железа, наонакарбонил железа, нитраты, бромиды, хлориды, фториды, фосфаты, сульфаты, ацетилацетонаты, ацетаты, фумараты, глюконаты, цитраты, бензоаты, малеаты, оксалаты, олеаты, стеараты железа и тому подобное. Предшественники железа могут обеспечивать наличие железа в форме двухвалентного железа, форме трехвалентного железа или их комбинации. Предшественники катализаторов предпочтительно содержат Fe(II) или Fe(III) в комбинации с органическими лигандами или анионами, такими как ацетат, цитрат, ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) или НТА (нитрилотриацетат). То же самое имеет место и для молибдена при внесении соответствующих поправок. Предпочтительными являются ацетат железа и гептамолибдат аммония.

В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления перед импрегнированием раствором предшественника носитель сначала подвергают прокаливанию. Прокаливание предпочтительно проводят при температуре, большей чем 700°C, более предпочтительно составляющей по меньшей мере 750°C, наиболее предпочтительно находящейся в диапазоне 750-1000°C. Предпочтительно прокаливанию проводят в присутствии кислорода, более предпочтительно на воздухе. После прокаливания на описанную выше прокаленную подложку наносят активный металл катализатора. Например, могут быть использованы влажное импрегнирование или осаждение каталитического металла. Не желая связывать себя теорией, полагают, что прокаливанию в соответствии с представленным выше описанием делает возможным стабилизацию структуры катализатора. Таким образом, полученный катализатор является в особенности хорошо подходящим для использования при высоких температурах, например 1100°C, имеющих место при каталитическом окислительном крекинге. В данном варианте осуществления важно сначала провести стадию прокаливания для получения стабилизированной подложки, а затем наносить на нее

каталитический металл. В случае осуществления способа в обратном порядке полагают, что структура катализатора может измениться таким образом, что каталитический металл стал бы недоступным для каталитической реакции.

Катализатор в соответствии с изобретением может найти применение, в частности, в способе получения водорода из потока газа, содержащего H_2S , в котором указанный поток газа подвергают каталитическому окислительному крекингу для получения H_2 и S_2 при использовании указанного выше катализатора.

Следует подчеркнуть, что каталитический окислительный крекинг представляет собой фундаментально другой способ в сопоставлении как с термической ступенью, так и с каталитической ступенью в существующем способе, относящемся к типу Клауса. Как можно полагать при обращении к вышеупомянутым уравнениям реакций от (1) до (5), способы Клауса направлены на стимулирование прохождения приведенной выше реакции (3) почти до полного завершения. Вышеуказанный способ в своей основе имеет разумное раскрытие сущностных причин и взаимосвязей для получения способа на основе побочных реакций (4) и (5) и промотирования прохождения данных реакций для получения из потока газа, содержащего H_2S , как водорода, так и серы.

Вышеуказанный способ также фундаментально отличается от недавних предложений авторов Clark et al.. Ссылки, авторами которых они являются, в своей основе имеют теорию прямого окисления H_2S с образованием водорода, воды и серы. Получающееся в результате превращение, несмотря на избегание образования SO_2 , подлежит улучшению в отношении конверсии H_2S и получения серы одновременно с H_2 .

В вышеуказанном способе ступень каталитического окислительного крекинга (СОС) замещает термическую ступень Клауса. Вышеуказанный способ, таким образом, благоприятствует диссоциированию и неполному окислению H_2S вместо полного окисления и реакции Клауса. Однако указанный способ не исключает и добавление термической ступени Клауса после ступени СОС.

Каталитический окислительный крекинг проводят в одной или нескольких зонах реакции, предпочтительно предусмотренных в одной реакционной камере. На протяжении всего данного текста термин "камера" может относиться к одной или нескольким зонам реакции. Реакционную камеру определяют как реакторный объем, включающий необязательно содержащий слой катализатора. В одной реакционной камере имеется только один тип катализатора. Обычно реакционная камера является по существу цилиндрической, и течение реагентов происходит в аксиальном направлении. Если реакционная камера содержит слой катализатора, то в аксиальном направлении течения газа могут иметь место одна или несколько реакций. В одном варианте осуществления, в котором имеет место более чем одна реакция, профиль превращения в реакции для одной реакции может быть отличным от того, что имеет место для другой реакции. Другими словами, одна реакция может иметь место, например, главным образом в начале слоя катализатора, в то время как другая реакция может иметь место, например, на протяжении всей длины слоя катализатора.

Изобретение представляет специалистам в соответствующей области техники раскрытие сущностных причин и взаимосвязей для промотирования прохождения вышеупомянутых реакций (4) и (5). Тот факт, что для этого поток газа должен быть подвергнут каталитическому окислительному крекингу, предполагает ясное сообщение специалистам в соответствующей области техники информации о том, как это осуществить.

В общем случае наличие катализатора обычным образом будет обеспечено на слое катализатора, через который пропускают поток газа, подвергаемый обработке. Выбор типов слоев и их объемов вполне соответствует пределам обычных возможностей специалистов в соответствующей области техники.

В зону или зоны реакции каталитического окислительного крекинга подают кислород. Кислород предпочтительно подают в виде газа, обогащенного по кислороду в сопоставлении с воздухом. Предпочтительно это поток кислородсодержащего газа, содержащий по меньшей мере 40% (об.) кислорода, предпочтительно по меньшей мере 60% (об.) кислорода. Более предпочтительно данный кислород подают в виде по существу чистого кислорода, а именно, при 90-99% (об.) кислорода или по возможности при большей близости к 100%.

Использование газа, обогащенного по кислороду, а предпочтительно чистого кислорода относится не только к оптимизированию способа каталитического окислительного крекинга, оно также демонстрирует и преимущества, такие как избегание излишне крупного оборудования, которое бы потребовалось вследствие присутствия больших объемов инертного газа (азота). Кроме того, при обращении к цели изобретения в виде получения водорода в дополнение к извлечению серы и при этом при пониженных выбросах выгодным будет уменьшение, а предпочтительно избегание, присутствия азота в хвостовых газах способа.

Количество кислорода, подаваемого в реактор, выбирают таким образом, чтобы добиться получения соотношения H_2S/O_2 в исходном сырье, большего, чем типичная величина, составляющая приблизительно 2:1. Предпочтительно соотношение H_2S/O_2 в исходном сырье должно находиться в диапазоне 2:1-6:1 или предпочтительно составлять более чем 2:1 и доходить вплоть до 6:1, более предпочтительно находиться в диапазоне 3:1-5:1, еще более предпочтительно в диапазоне 4:1-4,5:1.

В предпочтительном варианте осуществления при проведении каталитического окислительного крекинга на основании соотношения H_2S/O_2 в диапазоне от 4:1 до 4,5:1, наиболее предпочтительно от 4,1:1 до 4,5:1, предпочтительные температуры реакции для одновременного получения крекинга и неполного окисления H_2S находятся в диапазоне 900-1500°C, предпочтительно в диапазоне 900-1200°C. Более предпочтительно получают температуру, составляющую приблизительно 1100°C.

В одном варианте осуществления исходное сырье для зоны или зон реакции каталитического окислительного крекинга (кислый газ, содержащий H_2S , и кислородсодержащий газ) предварительно нагревают для увеличения температуры реакции, увеличения получения водорода и подавления образования SO_2 .

В одном варианте осуществления кислый газ, содержащий H_2S , и кислородсодержащий газ перемешивают в статическом смесителе непосредственно перед поступлением на каталитический слой зоны или зон реакции каталитического окислительного крекинга.

В одном варианте осуществления концентрация водорода в отходящем потоке реакционной камеры (после закаливания) составляет по меньшей мере 3% (об.), предпочтительно по меньшей мере 5% (об.), наиболее предпочтительно по меньшей мере 7% (об.).

Необходимо отметить, что реакцию предпочтительно проводят автотермически. Это относится к тому, что, несмотря на предпочтительную адиабатичность способа, в действительности имеет место теплообмен, поскольку реакция окисления является экзотермической, а реакция крекинга является эндотермической, в результате чего тепло, становящееся доступным вследствие прохождения экзотермической реакции, используется в эндотермической реакции.

Подводя итог вышеизложенному, следует отметить, что вышеуказанный способ благодаря разумному выбору катализатора предположительно благоприятствует прохождению реакций (4) и (5) в сопоставлении с реакциями (1) и (2), что приводит к меньшей степени превращения H_2S , но, с другой стороны, к значительно большему образованию H_2 и к намного меньшему образованию SO_2 . Как следствие меньшей степени превращения H_2S в сопоставлении с традиционной установкой Клауса получают более высокую степень рециркуляции кислого газа из источника газа, содержащего H_2S (например, регенератора амина) в реакционную камеру.

Способ каталитического окислительного крекинга используется для уменьшения температуры в целях получения требуемого равновесия реакции. Это в результате приводит к увеличению выхода водорода и сведению к минимуму образования SO_2 , что, в свою очередь, используется для сведения к минимуму потребления водорода в секции обработки хвостовых газов для восстановления SO_2 с образованием H_2S .

Предпочтительно в зону реакции кислый газ, содержащий H_2S , и кислородсодержащий газ подают раздельно и данные газы перемешивают перед поступлением на каталитический слой.

Отходящий газовый поток из реакционной камеры предпочтительно подвергают закаливанию в целях избегания рекомбинации H_2 и S_2 с образованием H_2S , а именно, в результате прохождения обратной реакции для (4), что делало бы способ недостаточным оптимальным с точки зрения совокупной степени превращения. Предпочтительно данное закаливание проводят по существу мгновенно. Закаливание предпочтительно осуществляют до температуры, меньшей чем 950°C, предпочтительно находящейся в диапазоне 850-750°C. Время пребывания в зоне закаливания предпочтительно является настолько коротким, насколько возможно, обычно находящимся в диапазоне от 10 до 300 мс, предпочтительно от 10 до 100 мс, более предпочтительно от 10 до 50 мс.

За зоной закаливания (которой могла бы быть зоной реакционной камеры) предпочтительно следуют котел-утилизатор и конденсатор серы для охлаждения технологического газа и извлечения жидкой серы. Последнее предпочтительно проводят в результате генерирования водяного пара высокого или среднего давления в котле-утилизаторе или водяного пара низкого или среднего давления в конденсаторе серы.

В одном варианте осуществления закаливания отходящего газового потока из реакционной камеры добиваются в результате перемешивания с водой в конечной части реакционной камеры, причем указанное перемешивание газа с водой проводят при использовании водораспылителя в подходящей камере смешения непосредственно под каталитическим слоем. В наиболее предпочтительном варианте осуществления закаливание (в смысле быстрого охлаждения) проводят в первой части двухзонного котла-утилизатора. В данной зоне, содержащей короткие трубы, газ достигает температуры, составляющей приблизительно 700°C, а во второй зоне, содержащей обычные трубы, газ достигает температуры 350-300°C.

Несмотря на существенное уменьшение образования SO_2 в вышеуказанном способе, образование некоторого количества SO_2 будет неизбежным. В целях удаления такого SO_2 за ступенью каталитического окислительного крекинга предпочтительно следует секция обработки хвостовых газов. В ней часть (например, приблизительно 10-15% (об.)) полученного водорода потребляется в целях восстановления остаточного SO_2 с образованием H_2S в реакторе гидрирования. Вследствие намного большего уровня содержания водорода и намного меньшего уровня содержания SO_2 в хвостовых газах в сопоставлении с тем, что имеет место для традиционной установки Клауса, стадия восстановления секции обработки хво-

стовых газов может быть проведена в отсутствие какого-либо импорта водорода.

Хвостовые газы предпочтительно предварительно нагревают и подают в реактор гидрирования. В нем SO_2 , а также другие остаточные соединения серы, такие как COS и CS_2 , превращаются в сероводород H_2S , который после этого удаляют. Это удаление может быть проведено обычным образом, например, в результате промывания газа при использовании обедненного раствора амина в абсорбере.

В одном варианте осуществления за ступенью каталитического окислительного крекинга следует одна каталитическая ступень Клауса, содержащая повторный подогреватель газа, каталитический реактор Клауса и конденсатор серы, в целях превращения большей части SO_2 в серу, что, тем самым, сводит к минимуму потребление H_2 для восстановления SO_2 в секции обработки хвостовых газов.

В одном варианте осуществления поток водорода, полученный из абсорбера TGT, отправляют конечным потребителям, таким как установки гидрообработки, установки гидрокрекинга или установки гидродесульфуризации. Необходимо отметить, что состав потока, обогащенного по водороду, с верха абсорбера TGT может быть различным в зависимости от переменных, таких как качество исходного сырья для установки SRU, конфигурация установки и условия эксплуатации, и может содержать следовые количества или уровни процентного содержания H_2O , N_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS и CS_2 .

В одном предпочтительном варианте осуществления поток водорода, полученный из абсорбера TGT, дополнительно очищают в секции очистки водорода (например, в абсорбере короткоциклового абсорбции). Необходимо отметить, что перед очисткой состав потока, обогащенного по водороду, с верха абсорбера TGT может быть различным в зависимости от переменных, таких как качество исходного сырья для установки SRU, конфигурация установки и условия эксплуатации, и может содержать следовые количества или уровни процентного содержания H_2O , N_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS и CS_2 .

Очищенный водород отправляют конечным потребителям, таким как установки гидрообработки, установки гидрокрекинга или установки гидродесульфуризации.

Изобретение будет проиллюстрировано при обращении к следующим далее неограничивающим примерам.

Пример 1. Методика получения катализатора путем влажного импрегнирования/осаждения.

Al_2O_3 со сферической формой диаметром 3 мм использовали в качестве подложки после предварительного прокаливания на воздухе при 900°C в течение 12 ч и размалывания для получения желаемого гранулометрического состава (355-710 мкм).

В качестве солевых предшественников активных веществ выбирали $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ и тетрагидрат гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Методика получения включает получение водного раствора соли предшественника, в котором также диспергирована подложка.

Соль предшественника, количество которой рассчитывают на основании загрузки активного вещества, растворяют в дважды дистиллированной воде. После полного растворения к раствору добавляют подложку при перемешивании и нагревании на нагревательной плитке вплоть до почти полного выпаривания воды. Образец впоследствии высушивают при 120°C до достижения полного выпаривания воды. После завершения процедуры высушивания катализатор подвергают предварительной обработке при использовании смеси 5% H_2S в азоте и нагреванию вплоть до 1000°C (скорость нагревания: $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и изотермичность в течение 60 мин).

Для получения биметаллических образцов солевые предшественники активных веществ перемешивают, а после этого растворяют в $1,5 \text{ дм}^3$ воды. В частности, использовали 0,685 и 0,452 г, тетрагидрата гептамолибдата аммония и ацетата железа соответственно и 5 г оксида алюминия. Таким образом, полученный катализатор характеризуется номинальной загрузкой в виде 10% (мас.) MoS_2 и 5% (мас.) FeS_2 , где загрузку рассчитывают следующим образом:

$$\text{MeS}_2, \% (\text{мас.}) = \text{MeS}_2, \text{ граммы} * 100 / (\text{MeS}_2, \text{ граммы} + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ граммы}).$$

Пример 2. Испытания на каталитическую активность.

Проводили два типа испытаний на каталитическую активность; основные различия представляют собой состав потока, подаваемого в реактор окислительного крекинга, и время контактирования:

40% H_2S , 0,7% CH_4 , 8% O_2 , балансовое количество азота ($\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2=5$).

Время контактирования, выбираемое составляющим 20 или 40 мс.

Температура: 1100°C .

15% H_2S , 10% NH_3 , 11% O_2 , балансовое количество азота.

Время контактирования, выбираемое составляющим 1 или 2 с.

Температура: 1100°C .

Необходимо понимать, что фактическое время контактирования будет различным в зависимости от формы катализатора (например, порошок или структурированный катализатор). Время контактирования в соответствии с определением в настоящем документе представляет собой отношение между объемом "каталитического материала" и совокупным объемным расходом подаваемого потока (рассчитываемым при 0°C и 1 атм). "Каталитический материал" в настоящем документе представляет собой активные металлы (железо и молибден) плюс алюминийсодержащая подложка. Определяемое таким образом время контактирования находится в диапазоне от 0,05 до 5 с, предпочтительно 0,1-1 с.

В случае подаваемого потока, содержащего аммиак, будут добавлять большее количество кислорода, поскольку аммиак и H_2S конкурируют друг с другом за потребление кислорода. Данное дополнительное количество кислорода предпочтительно является таким, чтобы получить молярное отношение NH_3/O_2 в диапазоне от 0,9 до 1,5. Концентрация NH_3 в подаваемом потоке находится в диапазоне от 0 до 45% (об.), в то время как относительная концентрация O_2 находится в диапазоне от 0 до 33% (об.). В частности, количество кислорода модулировали таким образом, чтобы получить то же самое соотношение H_2S/O_2 , типичное для окислительного крекинга, (5/1), таким образом, в основном заявители могут сказать о потреблении 30% O_2 сероводородом H_2S и потреблении остальных 70% аммиаком NH_3 .

Кроме того, требуется большее время контактирования, поскольку аммиак является намного менее реакционно-способным в сопоставлении с H_2S , в то время как H_2S и метан демонстрируют идентичную реакционную способность.

Основные результаты приведены в следующих далее таблицах.

Таблица 1

Испытания на каталитическую активность для окислительного крекинга в присутствии метана.

Параметр	Эксперимент	Равновесие
Степень превращения CH_4 , %	100	100
Степень превращения H_2S , %	46	54
Выход H_2 , %	9	19
Селективность по SO_2 , %	0-0,3	0,4
Селективность по CO_2 , %	70	45

Согласно наблюдениям результаты не зависят от времени контактирования, и образование серосодержащих соединений, таких как CS_2 и COS , не обнаруживается во всем диапазоне исследованного времени контактирования.

Таблица 2

Испытания на каталитическую активность для окислительного крекинга в присутствии аммиака.

Параметр	Эксперимент	Равновесие
Степень превращения NH_3 , %	100	100
Степень превращения H_2S , %	47-64	64
Выход H_2 , %	4-6	12
Селективность по SO_2 , %	0-0,1	6

Согласно наблюдениям результаты слегка зависят от времени контактирования, в частности степень превращения H_2S уменьшается при уменьшении времени контактирования, в то время как выход H_2 демонстрирует противоположную тенденцию с увеличением при уменьшении времени контактирования (табл. 3). Образования NO_x не обнаруживают, поскольку весь кислород, вступающий в реакцию с аммиаком, потребляется в реакции сгорания аммиака с образованием азота ($2NH_3+3/2O_2=N_2+3H_2O$).

Таблица 3

Расход, нормальный куб. см/мин	Время контактирования, сек	Степень превращения H_2S , %	Степень превращения NH_3 , %	Выход H_2 , %	Селективность по SO_2 , %
300	1,2	64	100	4	0,07
900	0,4	55	100	5	0,08
1180	0,3	47	100	6	0,09

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора, подходящего для использования при каталитическом окислительном крекинге потока газа, содержащего H_2S , который содержит железо и молибден, нанесенные на носитель, содержащий алюминий, в котором получают водный раствор предшественников для железа и молибдена, выбираемых из группы, состоящей из тетракарбонила железа, пентакарбонила железа, нонакарбонила железа, нитратов железа, бромидов железа, хлоридов железа, фторидов железа, фосфатов железа, сульфатов железа, ацетилацетонатов железа, ацетатов железа, фумаратов железа, глюконатов железа, цитратов железа, бензоатов железа, малеатов железа, оксалатов железа, олеатов железа и стеаратов железа, комплексов железа-аммония и аналогичных предшественников молибдена, и диспергируют указанный раствор на носителе, причем перед диспергированием раствора на носителе носитель подвергают прокаливанию при температуре от 750 до 1000°C, при этом стадию прокалывания осуществляют в присутствии воздуха.

2. Способ по п. 1, в котором железо в катализаторе находится в форме сульфида железа.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором молибден в катализаторе находится в форме сульфида молибдена.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором носитель в катализаторе образован из Al_2O_3 .

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором железо в катализаторе присутствует в количестве, находящемся в диапазоне от 1 до 50% (мас.), предпочтительно составляющем 2% (мас.), от катализатора.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором молибден в катализаторе присутствует в количестве, находящемся в диапазоне от 1 до 50% (мас.), предпочтительно составляющем 6% (мас.), от катализатора.

