

УДК 502/504, 544.478

DOI: 10.15372/KhUR20150417

Процессы очистки газовых выбросов предприятий цветной металлургии от диоксида серы. Применяемые технологии и катализаторы

С. Р. ХАЙРУЛИН¹, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, С. А. ЯШНИК¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, Т. Н. ТЕРЯЕВА³, И. В. ИЛЮХИН⁴, Р. Р. САДЫКОВ⁴, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sergk@catalysis.ru

²Институт углекислоты и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

³Кузбасский государственный технологический университет им Т. Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: teryaeva-12@mail.ru

⁴ОАО ГМК «Норильский никель», 1-й Красногвардейский проезд, 15, Москва 123100 (Россия)

Аннотация

Описаны основные технологии очистки газов от диоксида серы. На основании анализа данных сделан вывод о перспективности способов нейтрализации диоксида серы в газах металлургических производств путем каталитического восстановления SO_2 метаном или синтез-газом. Сформулированы требования к катализаторам восстановления. Подробно описаны различные классы каталитических систем.

Ключевые слова: SO_2 -катализатор, восстановление

Оглавление

Введение	470
Способы очистки газов от SO_2	470
Сорбционные методы	470
Каталитическое окисление диоксида серы	473
Селективное восстановление диоксида серы: классификация и краткий анализ	473
Подробное описание процессов каталитического восстановления	474
Восстановление сернистого газа природным газом	475
Восстановление диоксида серы водородом, монооксидом углерода	477
Основные требования к катализаторам процессов извлечения серы	480
Типы катализаторов, используемых для процессов извлечения серы	480
Восстановление диоксида серы монооксидом углерода и/или водородом	480
Катализаторы восстановления диоксида серы метаном	485
Исследования процесса селективного каталитического восстановления диоксида серы, проводимые в Институте катализа СО РАН	487
Выводы.	487

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид серы – один из наиболее токсичных “многоотоннажных” загрязнителей атмосферы и главный фактор образования кислотных дождей, выпадение которых имеет катастрофические последствия для окружающей среды. Проживание на территориях с постоянным превышением концентрации SO_2 над нормами ПДК (например, Норильск) также приводит к значительным нарушениям в состоянии здоровья населения [1–3].

Природными источниками поступления диоксида серы в атмосферу служат главным образом вулканы и лесные пожары. Естественная фоновая концентрация SO_2 в атмосфере стабильна и включена в биохимический круговорот [4]. Общее количество диоксида серы антропогенного происхождения в атмосфере сейчас значительно превышает его естественное поступление и составляет более 100 млн т/год [5, 6].

Основной источник загрязнения атмосферного воздуха диоксидом серы от стационарных источников в Российской Федерации – предприятия металлургического комплекса. Безусловным лидером среди них являются предприятия Заполярного филиала ОАО ГМК “Норильский никель”: их выбросы достигают 45 % от общей эмиссии SO_2 всех промышленных предприятий РФ (теплоэнергетика, нефтегазовый комплекс, целлюлозно-бумажная промышленность). Так, общий выброс диоксида серы по Красноярскому краю, где локализованы металлургические предприятия ОАО ГМК “Норильский никель”, составил 2034 тыс. т, что более чем в 90 раз превосходит выбросы SO_2 по Республике Татарстан

при сопоставимых величинах сумм валового регионального продукта [1, 7–9].

Размещение предприятий Заполярного филиала ГМК “Норильский Никель” в Норильском промышленном районе (НПР) определяет повышенные нормативы “экологических” платежей и увеличивает себестоимость основной продукции. Кроме того, они являются одним из крупнейших факторов загрязнения окружающей среды сернистыми соединениями во всем Северном полушарии, с учетом трансграничного переноса. В связи с этим прилагаются значительные усилия по существенному снижению выбросов диоксида серы по НПР [10]. Поставленные цели могут быть достигнуты главным образом за счет повышения глубины переработки сернистого газа путем совершенствования технологии.

СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ SO_2

Процессы десульфуризации отходящих металлургических газов условно можно разбить на три группы (рис. 1):

- 1) сорбционные;
- 2) каталитическое окисление до триоксида серы с дальнейшим получением серной кислоты;
- 3) каталитическое восстановление до элементной серы.

Сорбционные методы

Для выделения диоксида серы используется известный технологический прием – селективная абсорбция SO_2 из газового потока [11, 12].

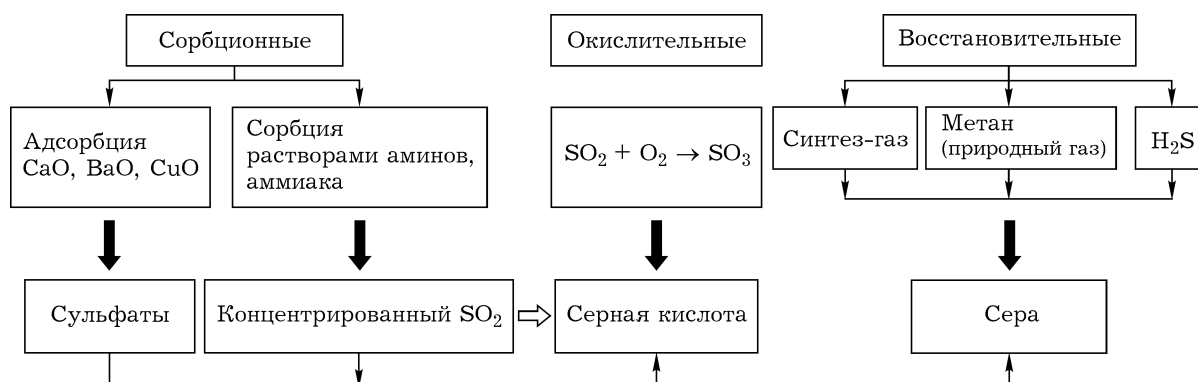


Рис. 1. Существующие способы очистки газов от диоксида серы.

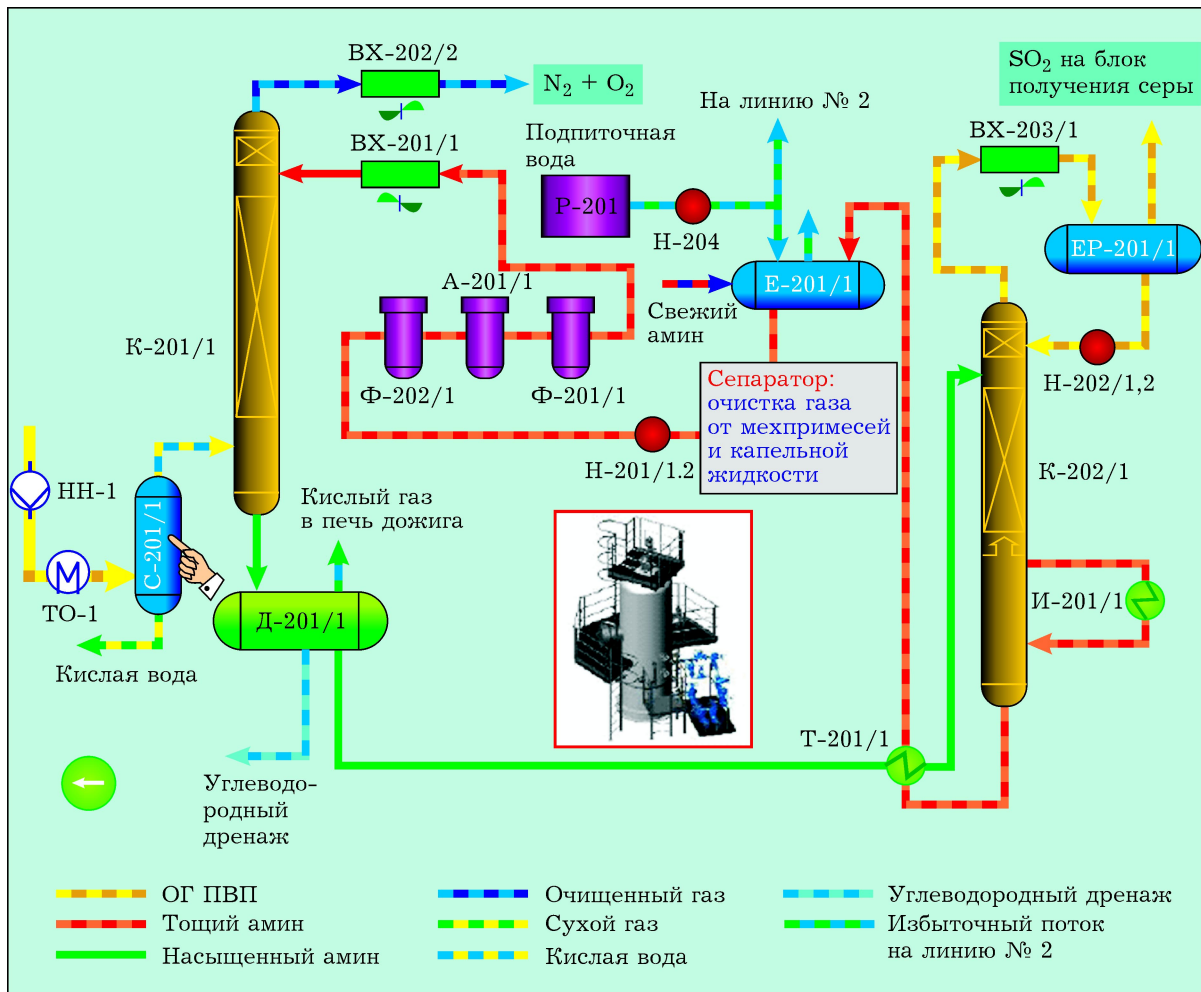
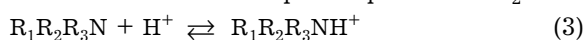


Рис. 2. Принципиальная схема установки концентрирования диоксида серы.

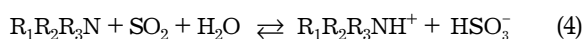
Химизм этого процесса сводится к следующему. При температурах 40–50 °С в водном растворе диоксид серы при растворении образует ионы сульфитов и бисульфитов в соответствии со следующими реакциями:



Введение в раствор аминовых соединений, которые при взаимодействии с протонами образуют аммонийные соли, способствует увеличению количества растворенного SO_2 :



Брутто-уравнение выглядит следующим образом:



Реакция (4) легко протекает в обратном направлении, причем при нагревании до тем-

ператур 80–90 °С (стадия регенерации) получают исходные растворы сорбентов и газообразный концентрированный диоксид серы.

В качестве абсорбента используется CANSOLV Absorbent DS™, специально разработанный для очистки газов металлургических производств и обладающий оптимальными показателями по селективности извлечения диоксида серы [13, 14].

Схема блока концентрирования диоксида серы в типовом аппаратном оформлении приведена на рис. 2. Отходящий газ печи взвешенной плавки, подаваемый насосом-нагнетателем НН-1, проходит через входной теплообменник ТО-1, где его температура снижается до 40 °С, и поступает в фильтр-сепаратор (С-201/1). Далее он направляется в колонну аминовой очистки, где за счет кон-



Рис. 3. Установка концентрирования диоксида серы на медеплавильном заводе в г. Легница (Польша).

такта с тощим раствором амина, подаваемым в верхнюю часть массообменной секции, на ситчатых тарелках происходит связывание диоксида серы. Очищенный от SO_2 влажный газ, состоящий из азота и кислорода, направляется на охлаждение. Насыщенный диоксидом серы раствор сорбента накапливается в кубовой части абсорбера и по уровню через регулирующий клапан отводится в систему дегазации и десорбции кислых газов; разгазируется и теряет давление в дегазаторе (Д-201/1), далее нагревается в рекуперативном теплообменнике (Т-201/1) потоком тощего амина, отводимого из кубовой части десорбера, до 98°C и поступает в верхнюю часть колонны десорбции. Здесь за счет тепло- и массообмена из него удаляется основная часть поглощенного в процессе абсорбции диоксида серы. Температура низа колонны поддерживается за счет циркуляции части сорбента в термосифоне. Теплоносителем служит насыщенный водяной пар (давление 5 кгс/см^2). Кислые газы десорбции, насыщен-

ные влагой, отводятся в систему охлаждения и сепарации, которая включает аппарат воздушного охлаждения (АВО ВХ-203/1) и рефлюксную емкость (ЕР-201/1). Жидкость, сконденсированная после охлаждения и отсепарированная в рефлюксной емкости, с помощью насосов рефлюкса (Н-202/1,2) подается на орошение верха десорбера. Диоксид серы из рефлюксной емкости направляется на установку конверсии. Тощий сорбент из кубовой части десорбера отводится через рекуперативный теплообменник, нагревая насыщенный сорбент, охлаждается и поступает в расходную емкость, откуда насосами (Н-201/1,2) подается через аппарат воздушного охлаждения (ВХ-201/1) в абсорбер. Часть тощего амина постоянно циркулирует через систему фильтрации и адсорбции для очистки “тощего” раствора сорбента от механических примесей и продуктов разложения с целью предупреждения вспенивания в процессе абсорбции. Дополнительно в системе предусмотрена подача антивспенивателя и подпиточной воды, теряемой в процессе абсорбции и десорбции.

Такого рода установки широко используются в практике очистки металлургических газов (см. рис. 2, 3.)

Сорбционные (“сухие”) способы удаления диоксида серы в настоящее время наиболее

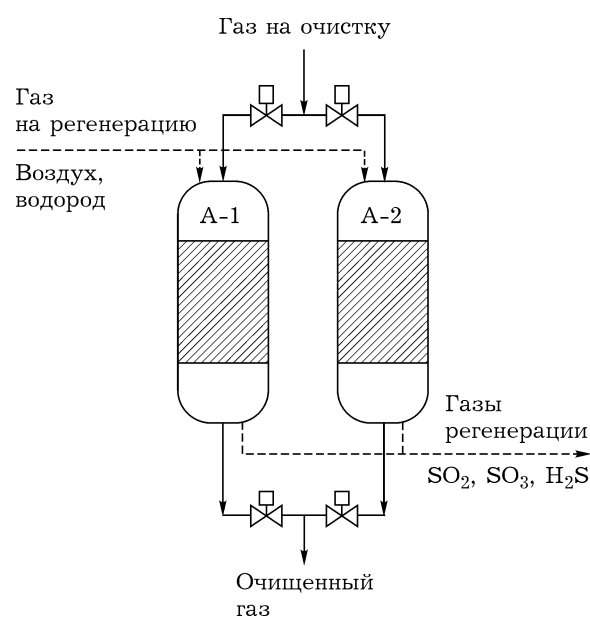
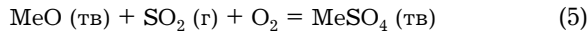


Рис. 4. Принципиальная схема адсорбционной очистки.

распространены и обычно заключаются в пропуске отходящих газов через слой твердого (“сухой” метод) сорбента с образованием сульфатов и сульфитов, например, с протеканием реакций [15–20]



В “сухом” методе диоксид серы адсорбируется на твердом субстрате, в частности на Ca(Na)-сорбенте, CuO или CeO₂ и других, с образованием большого количества зачастую непригодных для дальнейшего использования продуктов сульфата и/или сульфитов, и десорбируется с образованием высококонцентрированного сернистого газа при регенерации сорбента. Общий недостаток сорбционных способов – необходимость периодической регенерации сорбента, например, потоком воздуха. При этом выделяющийся высококонцентрированный сернистый газ требует проведения дальнейших стадий утилизации (рис. 4). Особый интерес для очистки газов от диоксида серы представляет использование недорогих и безопасных природных адсорбентов, содержащих оксидные и гидроксооксидные соединения металлов [21]. К числу таких сорбентов относятся руды металлов – железа и марганца [22, 23] – и природные руды железомарганцевых конкреций (ЖМК) [24–27].

Необходимо отметить, что адсорбционные методы особенно эффективны для очистки малодобитных потоков с низким и ультранизким содержанием диоксида серы. В настоящее время исследования и разработки в этом направлении развиваются в основном для со-

здания эффективного удаления SO_x из отходящих газов мобильных источников [28–30].

Каталитическое окисление диоксида серы

Каталитическое окисление диоксида серы заключается в окислении SO₂ до триоксида серы в каталитическом реакторе и последующем получении серной кислоты. Активно применяются процессы типа WSA, разработанные датской компанией Haldor Topsoe [31, 32] (рис. 5).

Такие процессы характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами из-за применения дорогостоящего оборудования, стойкого в среде серной кислоты.

В связи с этим процессы каталитического восстановления с получением элементарной серы имеют несомненные преимущества: утилизация диоксида серы сопровождается образованием нетоксичного продукта, который не требует специальных мер при хранении и транспортировке.

Селективное восстановление диоксида серы: классификация и краткий анализ

В настоящее время можно выделить три базовых процесса, основанных на прямом каталитическом восстановлении диоксида серы до элементарной серы, которые различаются типом восстановителя: 1) восстановление сероводородом (процесс Клауса); 2) восстановление метаном (природным газом); 3) восстановление водородом, монооксидом углерода или их смесью (синтез-газом).

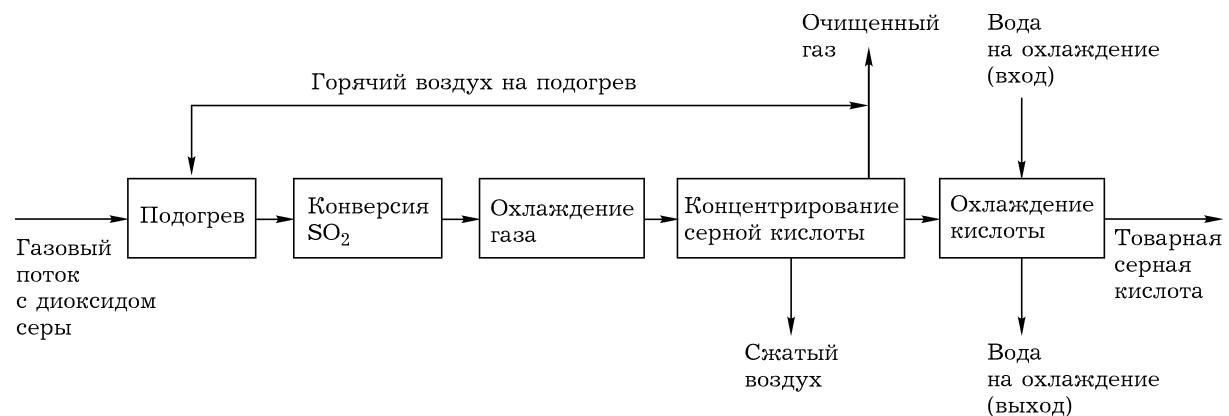


Рис. 5. Схема процесса WSA.

ТАБЛИЦА 1

Сравнительные характеристики используемых процессов

Процессы	Температура, °С	Выход серы, %	Число стадий
Процесс Клауса	Факельная печь >1200		
	Каталитические ступени 250–400	>90	3–4
Восстановление диоксида серы метаном (природным газом)	800–950	60	1
То же, синтез-газом	300–400	>90	1

Сравнительные характеристики используемых процессов приведены в табл. 1.

Процесс Клауса, несмотря на более чем столетний опыт эксплуатации, используется в основном на предприятиях по переработке нефти и природного газа (НПЗ и ГПЗ), прежде всего как способ утилизации сероводорода. Его применение на предприятиях металлургической промышленности сдерживается необходимостью создания генератора сероводорода. По этой причине на практике чаще всего используется восстановление диоксида серы природным газом (высокотемпературная модификация процесса) или синтез-газом (низкотемпературное восстановление).

Основные преимущества процесса восстановления SO_2 синтез-газом:

1) низкая температура реакции (интервал рабочих температур 350–550 °С);

2) высокий, термодинамически разрешенный выход целевого продукта – элементной серы (до 90 % при 350 °С).

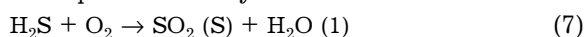
При этом реакция низкотемпературного восстановления диоксида серы сопровождается значительным выделением тепла, которое в случае надлежащего инженерного оформления процесса (использование адиабатических реакторов или реакторов с кипящим слоем катализатора) может быть эффективно утилизировано. Благодаря этому низкотемператур-

ная модификация технологии чрезвычайно привлекательна с точки зрения энергосбережения, особенно по сравнению с высокотемпературным вариантом, где на подогрев исходного газа даже в случае использования катализатора расходуется значительное количество энергоносителя – природного газа.

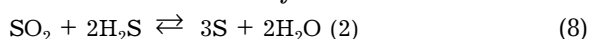
Подробное описание процессов каталитического восстановления

Процесс Клауса (рис. 6) протекает в соответствии со следующими реакциями:

Термическая ступень:



Каталитическая ступень:



Он позволяет извлекать серу из газов с высокими концентрациями сероводорода (более 40 об. %). Процесс впервые был предложен в 1883 г. Клаусом [33], после чего подвергался постоянному усовершенствованию в целях повышения эффективности извлечения серы, как в части усовершенствования общей технологической схемы (использование в качестве окислителя на первой стадии чистого кислорода), так и создания более эффективных катализаторов [34–37].

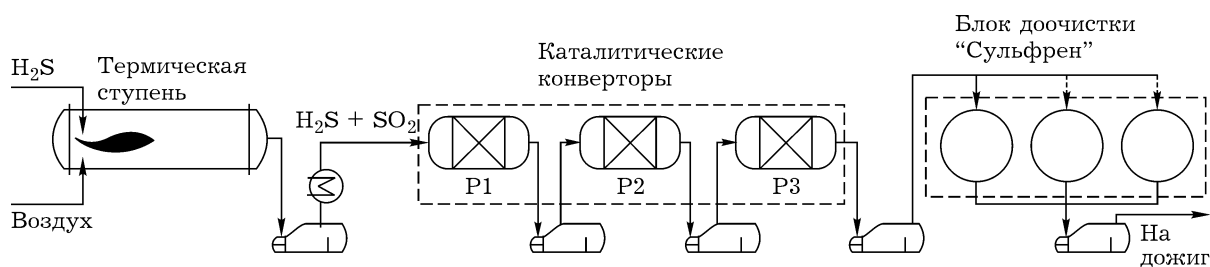
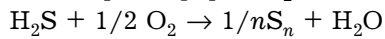
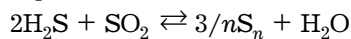


Рис. 6. Стандартная схема процесса Клауса.

Процесс Клауса – многостадийный процесс: на первой стадии проводится термическое сжигание сероводородсодержащего газа в печи при температурах примерно 1200 °С и стехиометрическом соотношении H_2S/O_2 , которое сопровождается образованием элементарной серы в форме S_2 :



и SO_2 : $H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$. После охлаждения газа в охладителе образующаяся сера отделяется от газового потока в конденсаторе при температуре примерно 160 °С. Оставшийся газ с соотношением $H_2S/SO_2 \sim 2$ нагревается до 250 °С и поступает в каталитический реактор, где протекает реакция Клауса с образованием элементарной серы и воды:



Для достижения наибольшего выхода серы используются две или три каталитические последовательные ступени.

На эффективность извлечения серы из SO_2 путем селективной конверсии диоксида серы в элементарную серу негативно влияет реакция $3/nS_n + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2S + SO_2$ (обратная реакция Клауса). Сера, образующаяся в реакции восстановления SO_2 , вновь вступает в реакцию с водяным паром с образованием сероводорода и сернистого газа.

Один из способов повышения эффективности извлечения серы – подавление побочных реакций, ведущих к обратному генерированию SO_2 и H_2S . Это может осуществляться разными путями, наиболее важный из которых – выбор условий процесса (температуры, времени контакта, содержания водяного пара, содержания сернистого газа), а также использование катализатора, который не обладает каталитической активностью в обратной реакции Клауса.

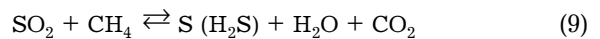
Традиционно в качестве катализатора процесса Клауса применяются бокситы и γ -оксид алюминия. К достоинствам алюмооксидных катализаторов можно отнести довольно высокую активность в реакции Клауса, хорошую механическую прочность и сравнительно низкую стоимость. В то же время для этих катализаторов характерен ряд существенных недостатков: 1) в процессе эксплуатации их активность существенно снижается за счет сульфатации поверхности катализатора в присут-

ствии даже небольших количеств кислорода; 2) низкая активность в реакциях гидролиза COS и CS_2 . Во избежание сульфатации перед слоем катализатора Клауса располагают слой защитного катализатора на основе сульфата железа, нанесенного на активный оксид алюминия. В результате взаимодействия с сероводородом кислород удаляется. Для улучшения гидролиза сероорганических соединений разработан также промотированный алюмооксидный катализатор SP-100.

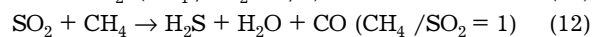
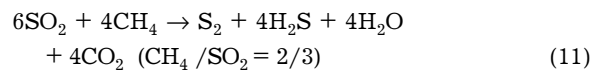
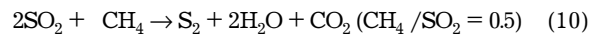
В последнее время активно внедряется новое поколение катализаторов Клауса на основе диоксида титана, например катализатор CRS-31 французских фирм Axens Procatalyse и Elf Aquitaine. Опыт его промышленного использования показал высокую стабильность работы в течение длительного времени в присутствии кислорода, высокую активность в реакции Клауса и реакциях гидролиза COS и CS_2 [38–46].

Восстановление сернистого газа природным газом

Методы восстановления SO_2 до серы природным газом основаны на реакции



Использование процесса восстановления диоксида серы метаном или природным газом до элементарной серы перспективно для очистки высококонцентрированных газовых смесей (до 30 об. % SO_2), поскольку природный газ – доступный и дешевый восстановитель. Процесс идет с протеканием следующих основных реакций:



В мировой научно-технической литературе описана опытно-промышленная установка получения серы из металлургических газов на заводе Garfield, Utah компании Asarco с производительностью 5 т/сут, запущенная в эксплуатацию в 1940 г. Установка включала стадию гомогенного восстановления при 1250 °С. Также накоплен значительный опыт эксплуатации реактора высокотемпературного гомогенного восстановления диоксида серы на

Установке получения элементарной серы сушильного цеха Медного завода ЗФ ОАО ГМК “Норильский никель”. Типичным недостатком этого технического подхода является использование экстремально высоких температур, что предопределяет повышенный расход метана и высокую степень износа оборудования [47, 48]. Другая основная сложность проведения процесса заключается в разогреве реакторов в результате выделения тепла, что приводит к смещению равновесия и образованию побочных продуктов. По этой причине процесс проводят в несколько стадий (в нескольких реакторах) с контролем температуры. Образование побочных продуктов реакции (H_2S , CO , CS_2 , COS , H_2) зависит от условий процесса: температуры, скорости потока, соотношения SO_2 /восстановитель, типа катализатора. Для предотвращения образования CS_2 и COS обычно используют условия, обеспечивающие достижение термодинамического равновесия протекания реакции восстановления SO_2 метаном: диапазон температур – 700–1000 °С [49–52], объемные скорости потока 70–1000 $ч^{-1}$ [49, 50], соотношение SO_2 /восстановитель близко к стехиометрическому значению, равному 2 [49–51, 54, 55]. Образование CO и водорода протекает по реакциям парового риформинга метана и разложения метана.

Для проведения реакции авторы [53] рекомендуют использовать соотношения SO_2/CH_4 ниже стехиометрического значения (2/1), что позволяет снизить температуру зажигания реакции (light-off temperature), сохраняя высокую степень конверсии SO_2 и селективность на оптимальном уровне. Например, варьирование соотношения CH_4/SO_2 в интервале 0.5–1.5 позволяет снизить температуру зажигания до 650 °С: при времени контакта $0.18 г \cdot с / см^3$ степень конверсии SO_2 и выход серы на катализаторе 5 % $Cu-Ce(La)O_x$ составляют 10 и 100 % соответственно. Однако уменьшить стартовую температуру ниже 550 °С даже при соотношении $CH_4/SO_2 = 3$ не удастся. При соотношениях $CH_4/SO_2 > 1$ и температурах выше 650 °С возможно протекание побочных реакций: парциального окисления метана и диссоциации метана, приводящих к образованию CO , H_2S и кокса. Кроме того, на практике низкая степень конверсии SO_2 сопряжена с дополнительными расходами для доочистки непрореагировавшего SO_2 . Образование CO наблюдается в основном на Al_2O_3 -содержащих катализаторах, при этом оно существенно при температурах выше 700 °С и при уменьшении соотношения SO_2/CH_4 [56]. Введение оксида молибдена подавляет образование CO , однако способ-

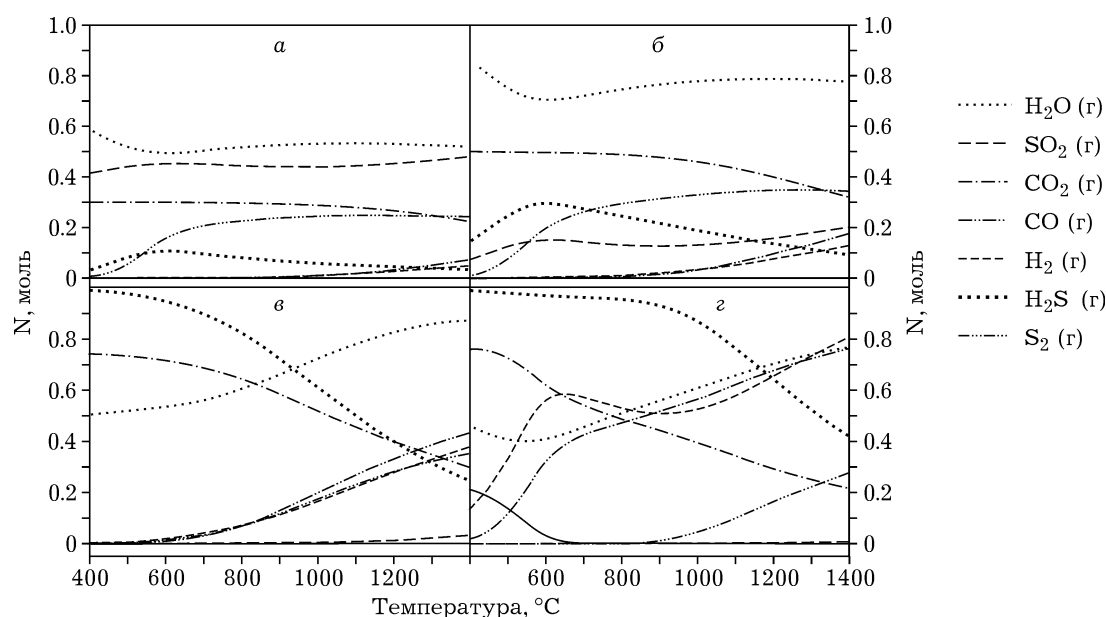


Рис. 7. Состав равновесной газовой смеси при взаимодействии SO_2 и CH_4 в зависимости от соотношения CH_4/SO_2 и температуры. Величина CH_4/SO_2 : 0.3 (а), 0.5 (б), 0.75 (в), 1.0 (г).

ствуется отложению кокса на поверхности катализатора. При этом скорость образования кокса возрастает с уменьшением соотношения SO_2/CH_4 и становится сопоставима со скоростью образования CO_2 при высоких температурах [57]. Эти данные коррелируют с результатами термодинамических расчетов, представленных на рис. 7. Подробные расчеты термодинамических констант приведены в работе [58].

Оптимальная скорость подачи реакционной смеси на каталитическую систему определяется механизмом протекания реакции восстановления диоксида серы. Так, в случае использования переходных металлов, нанесенных на оксид алюминия, выход серы будет максимальным при низких скоростях потока (до 1000 ч^{-1}), поскольку сера в данном случае является вторичным продуктом. Для большинства каталитических систем $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ первоначально образуются сульфиды, атом серы которых в дальнейшем принимает участие в образовании элементарной серы. Реакция восстановления SO_2 на каталитических системах переходный металл – оксид церия, как предполагается, протекает по окислительно-восстановительному механизму. Молекулы CO или метана при взаимодействии с поверхностью оксида церия создают поверхностные кислородные вакансии, на которых молекулы SO_2 активируются с восстановлением до элементарной серы. Поскольку сера в данном случае является первичным продуктом, то для повышения ее выхода можно использовать высокие объемные скорости потока ($20\,000\text{--}40\,000 \text{ ч}^{-1}$).

Чаще всего в качестве катализаторов для осуществления данного процесса используются бокситы [49, 50, 59–62], активированный оксид алюминия [58, 59], сульфит кальция [61] и кварц [49, 50], алюминат кальция [49, 50, 54], в том числе модифицированный добавками оксидов железа, MgO , TiO_2 и SiO_2 в количестве 5 мас. % [54], MoS_2 с MoO_2 [53].

Образование побочных продуктов реакции восстановления диоксида серы метаном или природным газом, в частности H_2S и COS , требует введения дополнительных реакторов для их извлечения. Часто восстановление SO_2 метаном включается в процесс извлечения серы из отходящих газов как одна из стадий. Например, в [52] описан многостадийный про-

цесс извлечения серы из высококонцентрированных газов, в котором первой стадией является восстановление SO_2 метаном в элементарную серу при $800\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора (оксида алюминия, боксита, сульфата кальция, SiO_2). В указанных условиях 40–60 % диоксида серы превращается в элементарную серу. Следующие стадии проводят при более низких температурах: при $120\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$ с участием непрореагировавшего SO_2 с COS и CS_2 и при $200\text{--}275 \text{ }^\circ\text{C}$ с H_2S , а в качестве катализатора используют оксид алюминия. Суммарная степень извлечения серы из отходящих газов достигает 99 %.

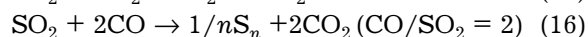
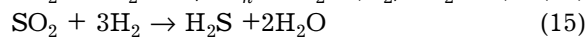
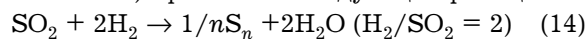
В патентах [49, 50] описан способ непрерывного восстановления SO_2 в элементарную серу восстановительным газом – CO , водородом, углеводородами $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ и их смесью, преимущественно метаном или природным газом. Содержание SO_2 в исходном газе может достигать не менее 30 об. % (в расчете на сухой газ). Преимуществом предлагаемого в [49, 50] процесса является проведение реакции последовательно в трех реакторах, при этом на входе во второй и третий реакторы в газовую смесь дополнительно подается восстановительная смесь и возможно попеременное изменение потока (реверс потока). Это позволяет исключить перегрев реакторов и снизить протекание побочных реакций. Кроме того, за счет дополнительного введения паров элементарной серы в первый реактор удается снизить температуру начала реакции и ускорить реакцию в первом реакторе. Процесс проводят в условиях, обеспечивающих достижение равновесия реакции (преимущественно): температура $450\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ($510\text{--}1090 \text{ }^\circ\text{C}$); время контакта 0.1–15 с ($0.5\text{--}5$ с), молярное соотношение $\text{SO}_2/\text{восстановитель} = (1.33 : 1)\text{--}(6.5 : 1)$ (для CH_4 ($1.7 : 1$)–($2 : 1$)) в присутствии катализатора. В качестве катализатора предлагается использовать алюминат кальция, бокситы, Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 .

Восстановление диоксида серы водородом, монооксидом углерода

Методы восстановления SO_2 до серы другими восстановителями основаны на реакции

$$\text{SO}_2 + \text{H}_2(\text{CO}) \leftrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2) \quad (13)$$

При извлечении серы с помощью монооксида углерода, водорода или синтез-газа ($H_2/CO = 2-3$) протекают следующие реакции:

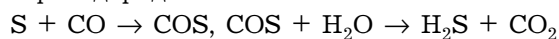


В отличие от реакции Клауса, восстановление SO_2 водородом и/или монооксидом углерода по этим реакциям – термодинамически завершенные и необратимые процессы. В отсутствие катализатора взаимодействие диоксида серы с CO и H_2 протекает медленно даже при температуре $950^\circ C$. Образующиеся в процессе частицы серы ($S_1, S_2, \dots S_8$) находятся в газовой фазе, при этом, согласно термодинамическим расчетам, при температурах выше $600^\circ C$ наиболее устойчива из них S_2 .

Одним из недостатков метода восстановления SO_2 монооксидом углерода и/или водородом является взаимодействие образовавшейся парообразной серы с компонентами газовой смеси: как с окислителями (H_2O, CO_2), так и с восстановителями (H_2, CO). Вследствие этого в продуктах реакции появляются как SO_2 , так и H_2S и COS , что снижает эффективность способа и предопределяет дополнительные затраты на очистку газов [49].

На рис. 8 приведена зависимость степени конверсии SO_2 и выхода элементарной серы и сероводорода от температуры в присутствии сероустойчивого катализатора гидрирования – $Mo(W)$ и $Ni(Co)$ на носителе Al_2O_3 или $SiO_2-Al_2O_3$. Видно, что степень конверсии SO_2 по-

вышается с ростом температуры и достигает максимального значения при $250-300^\circ C$. Низкие температуры благоприятствуют восстановлению SO_2 до элементарной серы, но способствуют образованию COS . Следует отметить, что, хотя восстановление SO_2 происходит быстрее, чем реакция паров серы с водородом с образованием H_2S ($1/nS_n + H_2 \rightarrow H_2S$), при высоких температурах, а также при высоком молярном соотношении восстановитель/диоксид серы увеличивается вероятность дальнейшего восстановления серы в сероводород. Сероводород начинает образовываться при температурах выше $250^\circ C$ и достигает максимума при $300^\circ C$. В случае использования монооксида углерода в качестве восстановителя не исключено протекание побочных реакций, также приводящих к образованию сероводорода:



COS более токсичное соединение по сравнению с диоксидом серы, поэтому его образование должно быть минимизировано в процессе извлечения серы.

Снизить степень восстановления SO_2 водородом и/или CO до сероводорода удастся за счет высокой объемной скорости, повышения стехиометрического соотношения восстановитель/ SO_2 или снижения температуры процесса. В большинстве патентов, посвященных процессам восстановления SO_2 монооксидом углерода и/или водородом, предлагается проводить процесс в области температур $300-800^\circ C$ и поддерживать стехиометрическое соотношение $(CO+H_2)/SO_2$ [64–66]. При соотношении $CO/SO_2 = 2$ обеспечивается 95 % селективность по сере, в то время как избыток CO (например, при соотношении $H_2 + CO/SO_2 = 2.5$) способствует образованию COS ($CO + S = COS$) [62–65] и резкому увеличению выхода H_2S [65]. Присутствующий в газовых выбросах металлургических газов кислород (от 0.2 до 21 об. %) быстро реагирует с монооксидом углерода и/или углеводородами, что снижает эффективность потребления восстановителя на целевую реакцию. Поэтому в присутствии окислителей, в частности кислорода и NO , количество восстановителя должно превышать стехиометрическое значение CO/SO_2 с учетом его расхода в реакции с кислородом.

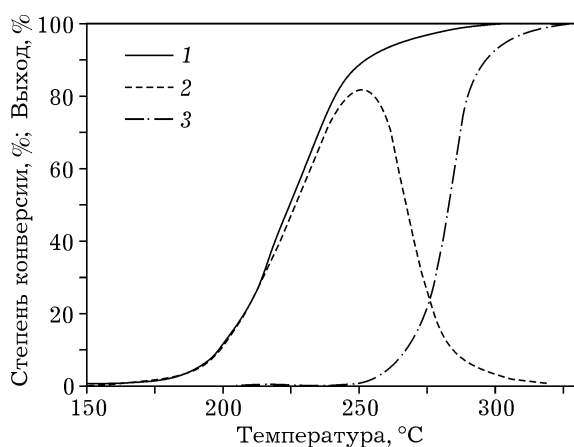


Рис. 8. Зависимость степени конверсии SO_2 (1), выхода серы (2) и H_2S (3) от температуры при стехиометрическом соотношении $(CO + 2H_2)/SO_2$.

С другой стороны, в патенте [67] для быстрого восстановления SO_2 , особенно в области низких температур (125–300 °С), предложено первоначально вводить восстанавливающий компонент (водород и/или СО), количество которого в молярном исчислении более чем в 10 раз превышает количество сернистого газа ($\text{H}_2 + \text{CO}/\text{SO}_2 = 10\text{--}100$). Затем газовую смесь с сероводородом в качестве основного серосодержащего соединения пропускают через сухой окисляющий слой для окисления H_2S с получением элементной серы.

В ряде случаев протекание побочных реакций удается подавить за счет выбора катализаторов с определенными кислотно-основными свойствами. Например, известно, что реакция $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ катализируется основными гидроксильными группами, присутствующими на Al_2O_3 и TiO_2 [68]. Модифицирование поверхности указанных носителей добавками РЗЭ способствует подавлению данного маршрута реакции.

Как правило, в качестве носителя используют оксиды алюминия, титана и циркония, кремнезем, α -глинозем, алюмосиликат, углерод (волокна), карбиды, фосфаты [63, 69].

В большинстве случаев активным компонентом выступают переходные металлы (Мо, Cu, Fe, Mn, Cr, Ni, Co) в оксидной или сульфидной форме.

Для повышения эффективности восстановления SO_2 в элементную серу восстановительным газом, содержащим СО, в патенте [66] предлагается размещать в реакторе слои из двух типов катализаторов: первый слой – Fe, Co, Ni, нанесенные на оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; второй слой – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сферические гранулы). При температуре 400 °С и соотношении СО (10 об. %)/ SO_2 (4.7 об. %), равном 2, даже в присутствии незначительного количества кислорода (~0.5 об. %) достигается высокая степень очистки от SO_2 .

В патенте [68] описан многостадийный процесс очистки газа, получаемого при газификации угля, от SO_2 , H_2S , COS с общим содержанием серосодержащих соединений 100–1000 м. д. Процесс очистки включает следующие стадии:

1. Адсорбция сернистых соединений на Fe_3O_4 , на котором сера концентрируется в слое адсорбента за счет ее связывания в сульфид.

2. Регенерация адсорбента продувкой кислородсодержащей смесью.

3. Каталитическая очистка полученного газа, содержащего SO_2 , путем восстановления SO_2 водородом, СО, метаном, бутаном или их смесью при температурах 300–400 °С и потоках 2000–10 000 ч⁻¹.

В процессе используют катализаторы Ni–Mo, Co–Mo. Эффективность извлечения серы составляет примерно 50 %, выход серы увеличивается при повышении давления до 10–20 атм.

В [69] описан многостадийный процесс извлечения серы из газовых смесей, содержащих незначительные количества серосодержащих соединений (до 1 об. %), например синтез-газа или угольного газа, путем каталитического восстановления SO_2 сероводородом на следующих катализаторах: активированный уголь, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , оксиды галлия. Участие в процессе расплавленной серы обеспечивает 99 % эффективность извлечения серы при достаточно низких температурах (125–160 °С, связано с температурой плавления), и минимальной вязкости жидкой серы, объемной скорости 3000–10 000 ч⁻¹ и содержании $\text{H}_2 + \text{CO}$, равном 30–90 об. %.

В патенте [70] предложен способ двухстадийного получения элементной серы путем частичного термического восстановления диоксида серы метанолом до S, H_2S (COS) и последующего каталитического восстановления непрореагировавшего SO_2 и H_2S (COS) до элементной серы в процессе Клауса. На первой стадии протекает термическое восстановление диоксида серы восстановителем, включающим по крайней мере один низший спирт, в частности метанол, при температурах 815–1200 °С и соотношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SO}_2 = 0.5\text{--}1$. Диоксид серы SO_2 частично восстанавливается до S (15–40 %), частично – до H_2S и COS (10–30 %), а 15–35 % SO_2 остается непрореагировавшим. При этом состав образующейся газовой смеси имеет оптимальное соотношение $(\text{COS} + \text{H}_2\text{S})/\text{SO}_2$, равное 1.8–2.2, для его последующего использования в процессе Клауса. Вторая стадия является каталитической (промышленный процесс Клауса) и заключается в восстановлении SO_2 до элементной серы в присутствии катализатора при 260–650 °С. Катализаторами служат известные каталитические системы, используемые для процесса Клауса: бокситы, переходные металлы или их оксиды, нанесенные на Al_2O_3 ,

SiO₂, активированные угли. Способ эффективен для высококонцентрированных газовых смесей, содержащих 20–50 мол. % SO₂. Для извлечения серы из слабоконцентрированных газовых смесей требуется предварительное концентрирование SO₂. Кроме того, необходима дополнительная очистка газовой смеси от кислорода, по крайней мере, до уровня 1000 м. д. Процесс эффективно осуществляется и в присутствии SO₃, восстановление которого протекает аналогичным образом.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЫ

Для практического применения катализатор, предназначенный для процесса извлечения серы из отходящих газов, должен обеспечивать высокую степень конверсии SO₂ (как минимум, 90 % [52]) и селективность в отношении элементарной серы при относительно низких температурах и высоких объемных скоростях потока (5000–15 000 ч⁻¹). Катализатор должен иметь низкую активность по отношению к побочным реакциям парового риформинга метана, разложения метана, обратной реакции Клауса и другим реакциям, в результате которых образуются H₂S, COS, CS₂.

Он должен обладать высокой химической устойчивостью в агрессивных условиях процесса, в частности устойчивостью к кислым и основным газам, а также к дезактивации кислородом и парами воды, серой и/или серосодержащими соединениями. Традиционно используемые катализаторы на основе Al₂O₃ и TiO₂ имеют тенденцию к снижению активности вследствие дезактивации в ходе эксплуатации за счет постепенной сульфатации поверхности катализаторов и образования каталитически неактивных сульфатов, которые блокируют активные центры. Снизить сульфатацию возможно путем модифицирования поверхности носителя оксидом церия или лантана [71], а также используя носитель (катализатор), устойчивый к сульфатации, например диоксид церия или смесь оксидов РЗЭ.

Отложение на поверхности и в порах катализатора кокса также может снижать его активность, поэтому он должен быть малоактивным в реакции разложения метана или устойчивым к зауглероживанию.

Катализаторы должны иметь длительный срок службы и легко регенерироваться, например газовой смесью, содержащей водород и/или СО, при температурах 600 °С [71].

ТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЫ

Восстановление диоксида серы монооксидом углерода и/или водородом

Простые оксиды. Чаще всего в качестве катализаторов для процессов селективного восстановления SO₂ монооксидом углерода используют простые и сложные оксиды, массивные или нанесенные на различные носители.

В патентах [72, 73] описан способ извлечения серы из серосодержащих соединений, таких как H₂S, COS и SO₂, путем восстановления SO₂ в элементарную серу при 300–700 °С, давлениях 7–20 атм и объемных скоростях потока 2000–10 000 ч⁻¹, водородом и/или СО в присутствии сорбента-катализатора из группы SiO₂, Al₂O₃ и других катализаторов процесса Клауса: Na/Al₂O₃, сульфатированный Na/Al₂O₃, феррит цинка, титанат цинка, другие смешанные оксиды металлов и их смеси. Этот метод используется для очистки газовых выбросов, содержащих до 2 об. % SO₂. Его преимущество заключается в высокой эффективности катализаторов, в частности чистого и сульфатированного алюмината натрия, в реакции восстановления (степень конверсии 90 %) в присутствии значительных количеств паров воды (4–34 об. %). Кроме того, в условиях процесса присутствующий в смеси H₂S одновременно окисляется кислородом и/или SO₂ до элементарной серы. Применение способа сдерживается высокими рабочим давлением (20 атм) и температурами (650–700 °С).

Позже [74] авторы расширили круг катализаторов: Al₂O₃ или TiO₂, промотированные переходными металлами (Ni, Co, Mo, W, их сплавы), и смеси таких катализаторов; интервал давлений до 100 атм. Приведены примеры восстановления SO₂ на титанате цинка, который обеспечивает степень конверсии SO₂ на уровне 95.2–93.1 % независимо от температуры процесса (598, 648, 544 °С) при остальных одинаковых условиях (20 атм, 5500 ч⁻¹, 1.64–1.72 % SO₂ + 11.36–15.36 % H₂O + 0.54 %

$\text{CO}_2 + 1.45 \% \text{H}_2 + 1.87 \% \text{CO}$). Показано, что степень конверсии SO_2 растет с повышением температуры и давления, причем более значительно с ростом давления: для катализатора на основе оксида алюминия при 5, 10 и 20 атм она составляет 31.0, 60.4 и 89.1 % соответственно при температуре 603 °С.

В литературе интенсивно исследуется использование диоксида церия, в том числе с модифицирующими добавками La, Cu и/или Ni, в реакциях селективного восстановления SO_2 , как с помощью монооксида углерода и синтез-газа, так и с помощью метана [72–75]. Следует отметить, что нам удалось обнаружить только один патент [69], где в качестве катализатора очистки промышленных газов, содержащих COS, CS_2 , SO_2 , H_2S , O_2 , с получением серы предложено использовать диоксид церия. Процесс [71] проводят при умеренных температурах (225–340 °С) и низких объемных скоростях потока (900 ч^{-1}). Показано, что оксид церия с небольшим количеством Cu, Ni или Co (1–5 мас. %) активен в восстановлении диоксида серы как в отсутствие паров воды, так и в присутствии до 10–45 об. % паров воды [75]. Элементарная сера является первичным продуктом в реакции восстановления SO_2 в присутствии церийсодержащих катализаторов, поэтому они перспективны для извлечения серы из слабоконцентрированных смесей и могут работать при высоких скоростях потока ($> 80\,000 \text{ ч}^{-1}$) и температурах 400–500 °С.

В ряде работ [76–78] изучена активность и селективность в восстановлении SO_2 монооксидом углерода для Cu- и Ni-катализаторов на основе оксида церия, в том числе допированного 10 ат. % La_2O_3 . Показано, что введение 5 ат. % (2.5 мас. %) Cu или Ni значительно улучшает низкотемпературную ($< 500 \text{ °С}$) активность Ce(La) O_x -катализатора. Последнее хорошо коррелирует с улучшением восстановительной способности Ce в присутствии переходных металлов и с улучшением низкотемпературной активности в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (Water-gas-shift). Кроме того, показано, что степень конверсии SO_2 и выход серы возрастают в присутствии NO. Так, при 550 °С степень конверсии SO_2 и выход серы на катализаторе 5 ат. % Ni–Ce(La) O_x составляли 94 % и 77 % соответственно, а конверсия NO до N_2 была полной.

В ряде патентов, описывающих способы удаления диоксида серы из низкоконцентрированных газов (до 0.5 об. % [79]) путем восстановления SO_2 водородом и/или монооксидом углерода, предложено использовать Cu, Ag, Ni, Mo, Pd и Co-содержащие катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 . Катализаторы предварительно восстанавливают в потоке водорода при 540–650 °С [79] или CO или в реакционной смеси.

Основная проблема использования большинства оксидных катализаторов связана с образованием побочного токсичного продукта (COS) и дезактивацией парами воды. В минимальных количествах COS образуется на смешанных оксидах PЗЭ и титана, однако этот тип катализаторов нуждается в активации в потоке восстановительного газа при температурах выше 600 °С [71]. В патенте [52] предложен состав и метод синтеза катализатора, предназначенного для восстановления газообразных оксидов серы в элементарную серу оксидом углерода при 400–700 °С и соотношении $\text{CO}/\text{SO}_2 = 1\text{--}2.5$. Катализатор эффективен для газовых смесей с содержанием SO_2 0.1–100 % (преимущественно 0.3–25 %), в том числе с небольшим количеством кислорода. При $\text{CO}/\text{SO}_2 > 1$ возрастает количество образующегося COS. Катализатор содержит по меньшей мере один элемент из группы лантаноидов и один элемент из IVB и VB группы, а также кислород, например: La, Ti, O; Ce, Ti, O; смесь оксидов PЗЭ.

Сложные оксиды. Перовскиты с общей формулой ABO_3 , обладающие высокой электронной и кислородной проводимостью и большим разнообразием поверхностных мест для адсорбции/десорбции реагентов, традиционно используются в экологическом катализе для очистки выбросов от CO и углеводородов. Однако перовскиты, как правило, дезактивируются диоксидом серы в этих реакциях. В последние годы интенсивно исследуется возможность использования перовскитов в качестве катализаторов восстановления SO_2 монооксидом углерода, водородом и углеводородами.

Показано, что Sr-замещенный лантан-кобальтовый перовскит, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, обладает высокой активностью и селективностью в реакции селективного восстановления SO_2 монооксидом углерода до серы. Однако, соглас-

но данным РФА и РФЭС, за короткий период в реакционных условиях катализатор теряет структуру перовскита, превращаясь в смесь сульфидов и окисульфидов: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{LaS}_{1.8}$, Co_4S_3 , CoS_2 , CoS , Co_3S_4 , SrS [80, 81]. В процессе реакции наблюдается также сульфатация (SO_4^{2-}) поверхности катализатора, на что указывают данные РФЭС. Образующаяся смесь сульфидов и окисульфидов остается активной в реакции восстановления диоксида серы. При 550°C , соотношении $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2$ и скорости потока $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ катализатор обеспечивает 99 % степень конверсию SO_2 , обладает высокой селективностью к элементной сере, при этом образования COS не наблюдается.

В патенте [72] предлагается использовать сложные оксиды $x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Co}_2\text{O}_3$ (x и y варьируют независимо в пределах 1–3) в реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода и/или водородом, в том числе в присутствии избытка кислорода (3–5 об. %) и воды (до 8 об. %), при температурах $450\text{--}700^\circ\text{C}$, объемных скоростях потока $2000\text{--}36\,000 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении CO/SO_2 , которое несколько превышает стехиометрическое (на 15 %). Катализатор $x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Co}_2\text{O}_3$ обеспечивает 90 % степень конверсии SO_2 как из слабо- (0.05–0.3 об. %), так и из высококонцентрированных смесей (3–20 об. %) [82]. При этом основным продуктом реакции является элементная сера. Образование небольших количеств H_2S и/или COS наблюдается при низких концентрациях SO_2 и высоких концентрациях воды (>6 об. %) [72], а также при содержании CO существенно выше стехиометрического.

В патенте [67] предложен катализатор со структурой шпинели: прямой ($\text{A}/\text{B}/_2\text{O}_4$), обращенной ($\text{B}/\text{AB}/\text{O}_4$) и разупорядоченной, который также проявляет высокую активность и селективность в реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода и/или водородом из высококонцентрированных смесей (3–20 об. %) в присутствии кислорода и паров воды при $450\text{--}700^\circ\text{C}$ и объемных скоростях потока $2000\text{--}36\,000 \text{ ч}^{-1}$. Для снижения влияния паров воды и кислорода соотношение CO/SO_2 рекомендуется поддерживать на 15 % выше стехиометрического значения, необходимого для полного восстановления всех восстанавливаемых компонентов смеси. Предварительно проводят восстановительную обработку ка-

тализатора в CO или реакционной среде при 700°C в течение 15–45 мин. Выдвинуто предположение, что разупорядочение двух- и трехвалентных ионов металла между тетраэдрическими и октаэдрическими вакансиями обеспечивает высокую реакционную способность катализатора. С этой точки зрения оптимальными свойствами обладает катион Co со степенью окисления +2 и +3. При этом катализатор на основе Co_3O_4 проявляет высокую активность в отсутствие кислорода, а CoFe_2O_4 , CoCr_2O_4 и CoV_2O_4 – в присутствии кислорода.

В патенте [53] предложен оксидный катализатор сложного состава, содержащий оксиды Fe , Ni и Co с оксидами Mo , Mn или Cr , нанесенные на носители на основе SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, молекулярные сита 5A и 13X. Катализатор готовят методом пропитки растворами нитратов соответствующих солей и последующего прокаливания при температурах $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, что способствует стабилизации активного компонента в кристаллических структурах типа шпинели или перовскита. Катализатор оптимального состава 30 мас. % $\text{Fe}_4\text{CoNiMoCr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{18}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в широком интервале эксплуатационных параметров ($5000\text{--}15\,000 \text{ ч}^{-1}$, $440\text{--}480^\circ\text{C}$ и $(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{SO}_2 = 2$ и $\text{H}_2/\text{CO} = 0.75$) обеспечивает высокую степень конверсии SO_2 (90–94 %) и выход элементной серы (до 93–96 %). Обнаружено, что выход элементной серы в этих условиях увеличивается с ростом температуры от 340 до 480°C . Для повышения эффективности процесса авторы патента [53] предлагают первоначально нагревать катализатор до $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, а потом поддерживать температуру процесса в области $440\text{--}480^\circ\text{C}$. Кроме того, предлагается вводить H_2S и COS обратно в реакционную среду. Катализатор имеет высокие каталитические показатели и в реакции селективного восстановления SO_2 метаном при температурах $700\text{--}820^\circ\text{C}$, $1000\text{--}8000 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{CH}_4/\text{SO}_2 = 0.5$. При температуре 770°C и 5000 ч^{-1} обеспечивается выход элементной серы на уровне 92 %.

В работе [80] исследованы катализаторы восстановления диоксида серы на основе SnO_2 , ZrO_2 и $\text{SnO}_2\text{--ZrO}_2$, приготовленные с использованием методов осаждения и соосаждения. Каталитическая активность изучена в температурном диапазоне $200\text{--}450^\circ\text{C}$ при ат-

мосферном давлении и давлении 2.0 МПа, в качестве восстановительного агента использовался монооксид углерода. Показано, что удельная поверхность каталитических систем, приготовленных методом соосаждения, выше по сравнению с механической смесью $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ за счет увеличения решеточной дефектности. Выход серы стабильно высокий (~80 %) на протяжении 50 ч непрерывных испытаний. Селективность в отношении образования COS значительная в интервале значений степени конверсии диоксида серы 30–50 %.

В работах [81, 82] изучено каталитическое восстановление диоксида серы монооксидом углерода на массивном оловооксидном катализаторе при вариации объемной скорости, температуры и соотношении CO/SO_2 . Показано, что максимальные показатели целевого процесса (степень конверсии диоксида серы 78 %, селективность в отношении образования элементарной серы 68 %) достигаются при температуре 550 °С, GHSV – 8000 ч⁻¹ и соотношении $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2$. Высказано предположение, что реакция протекает с образованием промежуточного продукта – серооксида углерода, а брутто-процесс реализуется в соответствии со следующей схемой.

Сульфиды переходных металлов (катализаторы гидрирования и гидрообессеривания). В патенте [84] описан процесс удаления SO_2 из газового потока каталитическим восстановлением водородом, CO или их смесью при 180–300 °С, давлении 1–60 бар, молярном отношении $(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{SO}_2 = 1.5\text{--}2.5$ в присутствии сероустойчивого катализатора гидрирования. Катализатор включает металл VIB и/или VIIIB группы, преимущественно Mo, W, Ni и Co, на носителе Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликат. Описанный способ позволяет удалять диоксид серы из газовых потоков различного происхождения, например, установок Клауса, с высокой степенью конверсии SO_2 и высокой селективностью по сере.

Основной недостаток способа извлечения сернистых соединений из газа, предложенного в патенте [83], – возможность применять его для очистки газовых смесей только с низкими концентрациями SO_2 (не более 1 %), т.е. катализатор может быть использован в качестве отдельного слоя на выходе из каталитического реактора Клауса. В качестве

катализаторов предложены $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2.5–3 мас. % CoO с 9–12 мас. % MoO_3 и 3–25 мас. % NiO с 10–25 мас. % MoO_3 , нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как в оксидной, так и в сульфидной форме. Анализ примеров, приведенных в патенте [83], показывает, что использование в качестве материала носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающего достаточной активностью в обратной реакции Клауса, приводит к снижению эффективности извлечения элементарной серы, а также к образованию COS. Эти эффекты отсутствуют при нанесении тех же активных компонентов на кремнезем.

В патенте [84] для интенсификации процесса восстановления SO_2 такими восстановителями, как CO, водород и COS, предлагается в качестве каталитического слоя использовать контактную массу на основе сульфида железа (FeS) или полусернистой меди (Cu_2S). Процесс проводится при температурах 180–420 °С и давлении 100–800 мм рт. ст. Содержание SO_2 в смеси достигает 12 об. %. Этот способ отличается тем, что контактный слой обеспечивает не только достаточную скорость восстановления диоксида серы до паровой серы (катализатор), но и необратимое связывание ее в сульфиды железа или меди (FeS_2 или CuS , сорбент). Связывание паровой серы в сульфиды препятствует протеканию обратных реакций и способствует снижению содержания диоксида серы, сероводорода и серооксида углерода на выходе из реактора. К недостаткам метода относится необходимость периодической регенерации контактной массы, которую проводят путем продувки инертным газом, например азотом, при температурах 450–700 °С и давлении 100–800 мм рт. ст.

В работах [85–87] показано, что $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ является активным катализатором восстановления диоксида серы монооксидом углерода, а также совместного восстановления SO_2 и NO монооксидом углерода. Катализатор обладает высокой селективностью к сере и в присутствии паров воды. В патенте [68] предложен катализатор на основе $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, в том числе модифицированный добавками CoS_2 , SrS , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и RuS_2 . Катализатор предназначен для очистки слабоконцентрированных отходящих газов от SO_2 (до 0.5 об. %) и NO_x (0.1 об. %) путем их восстановле-

ния до элементарной серы и азота восстановительными газами: CO (1.1 об. %), H₂, NH₃ и легкими углеводородами при температурах 300–800 °С и объемной скорости потока 2000–50 000 ч⁻¹. Предлагаемый в патенте способ включает синтез смешанных перовскитов (например, LaCoO₃) и последующую их преобработку (сульфидированием) в смеси, содержащей SO₂ и CO, при температурах 450–600 °С. Активный компонент может быть нанесен на носители из группы: Al₂O₃, аморфные алюмосиликаты, цеолиты, TiO₂, ZrO₂, их смеси или сформирован в виде вторичного покрытия на поверхности сотовых блочных носителей (кордиерит, 400 cpsi). Основным недостатком предлагаемого метода – высокие энергозатраты на формирование перовскита при температурах 800–900 °С в течение 19 ч.

Каталитическое восстановление диоксида серы монооксидом углерода на нанесенных на γ-Al₂O₃ сульфидах и оксидах переходных металлов (Co, Mo, Fe, CoMo и FeMo) систематически изучено в [88]. Сульфидированный CoMo/Al₂O₃-катализатор демонстрирует высокую активность в целевом процессе; при 300 °С достигается 100 % конверсия SO₂, а оптимальное соотношение реагентов CO/SO₂ равно 2. Каталитическая активность различных сульфидов ранжирована следующим образом: 4 % Co, 16 % Mo > 4 % Fe, 15 % Mo > 16 % Mo, 25 % Mo > 14 % Co > 4 % Co > 4 % Fe.

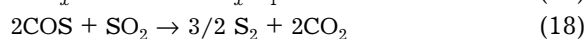
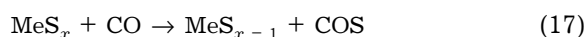
Смешанные оксиды Co₃O₄-TiO₂ проявляют активность и селективность в извлечении серы из сухих газовых выбросов с низким содержанием SO₂ (до 2 об. %), в том числе в присутствии NO [90]. Следует отметить, что индивидуальный оксид кобальта практически не активен в реакции восстановления SO₂ монооксидом углерода, в то время как в присутствии TiO₂ наблюдается синергетический эффект в активности [90].

Проявление синергетического эффекта в реакции восстановления SO₂ монооксидом углерода наблюдалось также для ряда других смешанных оксидных систем: FeOx (43 %)–Al₂O₃, La₂O₃-TiO₂ (3 %), CoS₂ (66 %)–La₂O₂S [85].

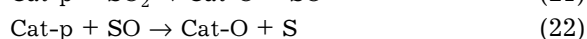
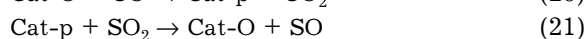
Проявление синергетического эффекта для смешанных оксидных систем авторы [89] предположительно объясняют протеканием реакции восстановления SO₂ одновременно по двум маршрутам: 1) через механизм проме-

жуточного образования COS; 2) по модифицированному окислительно-восстановительному механизму. Показано, что при введении в каталитическую систему сульфидов, способных легко отдавать и принимать атом S, например, Co или Fe, при низких температурах в результате реакции между CoS₂ и CO образуется COS. При участии второго компонента каталитической системы он взаимодействует с диоксидом серы с образованием элементарной серы. Оба предполагаемых механизма реакции могут быть представлены следующими реакциями:

Механизм с промежуточным образованием COS:



Окислительно-восстановительный механизм:



где MeS_x – сульфид переходного металла, Cat-O и Cat-p – окисленная и восстановленная поверхности катализатора соответственно. Эти механизмы характерны для оксидов титана и церия соответственно.

Цеолиты. Одним из природных материалов, используемых в качестве катализаторов и адсорбентов для многих технологических процессов каталитического превращения диоксида серы в элементарную серу, являются цеолиты. Цеолитные катализаторы обладают рядом преимуществ: термической стабильностью, устойчивостью по отношению к контактными ядам (например, сернистым и азотсодержащим соединениям) и металлам, не вызывают коррозии аппаратуры. Благодаря развитой поверхности (до 800 м²/г), способности к катионному обмену и высокой механической прочности их можно использовать также в качестве носителей каталитически активного компонента.

Каталитическая активность природных морденитов (Нахичеванская автономная республика) и клиноптилолита (Айдагское месторождение), предварительно прокаленных при 450 °С/4 ч, в процессе восстановления диоксида серы конвертированным газом изучена в работе [91]. Найдены оптимальные па-

раметры процесса извлечения серы из реакционной смеси, содержащей 20–24 об. % SO_2 и моделирующей отработанные газы глиноземного комбината при восстановлении алунитовой руды серой: температура 500–550 °С, объемная скорость 500–1000 ч⁻¹, объемное соотношение $\text{CO} + 3\text{H}_2/\text{SO}_2 = 2.1\text{--}2.2$. Показано, что активность клиноптилолита выше по сравнению с морденитом. При увеличении содержания восстановителя в реакционной смеси возрастает выход сероводорода, количество серы уменьшается и повышается степень конверсии диоксида серы. Например, при соотношении $\text{CO} + 3\text{H}_2/\text{SO}_2 = 2.4\text{--}2.5$ достигается практически полное превращение SO_2 (97.3–98.5 %), а выход сероводорода и серы составляет 53.3 и 45.3 % соответственно.

Катализаторы восстановления диоксида серы метаном

Оксид алюминия. В работе [92] изучена кинетика глубокого каталитического восстановления диоксида серы метаном в проточной установке в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для газовой смеси, моделирующей состав металлургических газов, содержащих 8–9 об. % кислорода и 12–15 об. % SO_2 . Метан добавляли в количествах, обеспечивающих в смеси соотношения $\text{CH}_4/(\text{SO}_2 + \text{O}_2) = 0.6\text{--}1.17$. Показано, что в области протекания реакции (736–822 °С, время контакта 0.1–7.3 с) процесс можно разбить на три стадии. На первой стадии кислород расходуется на окисление метана до CO_2 , CO и H_2O . На второй стадии начинается взаимодействие диоксида серы с метаном, которое сопровождается большим числом реакций и образованием широкого набора сернистых соединений: COS , CS_2 , S_2 , H_2S . Скорость восстановления диоксида серы при температурах ниже 700 °С незначительна. На третьей стадии (после израсходования SO_2) выход сероводорода достигает максимального значения, и оставшийся метан реагирует с водой с образованием CO и H_2 .

Показано, что кинетика полного каталитического восстановления диоксида серы метаном в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером зерна 5 мм [93] идентична кинетике на катализаторе с размером зерна 0.4–0.8 мм.

Основные закономерности скорости восстановления SO_2 метаном до элементной серы в присутствии катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.2–2.4 мм) изучены также в работе [94]. Для этого авторы проводили восстановление SO_2 метаном в безградиентном реакторе при температурах в интервале 650–750 °С и при молярном соотношении $\text{SO}_2/\text{CH}_4 = 0.5\text{--}2.5$. Содержание диоксида серы в реакционной смеси варьировало от 18.33 до 39.33 мол. %. В продуктах реакции обнаружены H_2S , COS , CO , CO_2 , H_2O и элементная сера. Показано, что скорость образования продуктов реакции увеличивается с ростом температуры и содержания метана в газовой смеси. Термодинамический анализ равновесного состава продуктов реакции показал, что равновесный выход элементной серы при температурах 627 и 727 °С значителен только при соотношении $\text{SO}_2/\text{CH}_4 > 1.5$ ($Y_S = 0.341$ при 727 °С), а выход H_2S – при $\text{SO}_2/\text{CH}_4 < 1.5$ ($Y_{\text{H}_2\text{S}} = 0.178$ при 727 °С). Образование других серосодержащих соединений, COS и CS_2 , минимально по сравнению с H_2S . Образование побочных продуктов минимально при соотношении $\text{SO}_2/\text{CH}_4 > 2$. Кроме того, при $\text{SO}_2/\text{CH}_4 < 1$ в равновесной смеси возможно появление водорода и CO в больших количествах. Равновесный выход серы увеличивается с ростом соотношения SO_2/CH_4 и с повышением температуры и при 627 °С он составляет 0.308, 0.637 и 0.72 при SO_2/CH_4 , равном 1.5, 2.0 и 2.5 соответственно. Показано, что экспериментальный выход элементной серы был выше, чем полученный при термодинамическом анализе. При соотношении $\text{SO}_2/\text{CH}_4 < 1$ экспериментальный выход серы достигал 84 %, в то время как, согласно расчетам, равновесный выход серы не должен превышать 0.01 % при 727 °С. При $\text{SO}_2/\text{CH}_4 = 2$ экспериментальный выход серы достигал 92 и 88 % при 650 и 725 °С соответственно.

В работах [94, 95] описано восстановление SO_2 метаном или природным газом при температурах 750–900 °С в присутствии катализатора: оксида алюминия, боксита, алунита, при SO_2/CH_4 в интервале 1–1.54 и времени контакта 0.07–0.48 с. Концентрация SO_2 , %: 10, 20, 30, 40 и 100.

Оксиды и сульфиды переходных металлов. Для процесса извлечения серы из высококонцентрированных смесей, содержащих диоксид

серы, широко используют оксиды молибдена [54, 93], кобальта [93], Cu и Ni [92, 94], в том числе нанесенный на оксидные носители.

В работе [75] показано, что для обеспечения высокой каталитической активности и селективности к сере (77 %) содержание молибдена должно составлять примерно 15 мас. %, независимо от типа носителя. Реакция восстановления SO_2 метаном изучена в интервале температур 650–725 °С при содержании SO_2 25–30 об. % и соотношениях SO_2/CH_4 , равных 1 и 2. Катализатор 15 мас. % $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявлял высокую стабильность при всех изученных условиях реакции. Его активность в 1.5–2 раза превышала активность оксида алюминия в тех же условиях. При температуре 700 °С и $\text{SO}_2/\text{CH}_4 = 1$ катализатор обеспечивал 100 % конверсию SO_2 и выход серы на уровне 93 %. При этом при температурах ниже 725 °С не наблюдалось образования COS в присутствии катализатора, в то время как в присутствии Al_2O_3 30 % метана превращается в CO при 700 °С. Для минимизации образования побочных продуктов температура реакции не должна превышать 700 °С. Влияние соотношения SO_2/CH_4 на активность катализатора было сильным, особенно в области высоких температур, при этом выход серы существенно увеличился с ростом SO_2/CH_4 от 1 до 2. Модифицирование катализатора кобальтом (5 мас. %) сопровождалось снижением активности примерно на 20 %. В ходе реакции на поверхности катализатора образуется сульфид молибдена MoS_2 .

В работе [96] описано каталитическое восстановление диоксида серы метаном на катализаторе $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Осуществлялся микроволновой разогрев реакционной зоны (частота микроволнового сигнала 2.45 ГГц) до температуры 200 °С. Максимальные показатели конверсии, сопровождаемые низкими концентрациями побочных продуктов, достигались при соотношении SO_2/CH_4 , близком к стехиометрическому.

Оксид кобальта, нанесенный на Al_2O_3 , является активным катализатором при высоких температурах (700–800 °С), при этом активной фазой служит образующийся сульфид кобальта CoS_2 [97]. Следует отметить, что для сульфидных катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, элементарная сера является вторичным продуктом, поэтому

максимальный выход серы достигается при низких скоростях потока.

Переходные металлы. В работах [75–78] показано, что в реакции восстановления диоксида серы метаном при температурах выше 550 °С активны церийсодержащие катализаторы. Модифицирование оксида церия оксидом лантана в количестве 4–10 ат. % способствует повышению устойчивости частиц CeO_2 к спеканию на воздухе и в реакционной атмосфере. Введение La_2O_3 в количестве более 10 ат. % приводит к обогащению поверхности CeO_2 лантаном, который менее активен в реакциях восстановления SO_2 метаном.

Добавление Cu или Ni различным образом влияет на селективность церийсодержащих катализаторов. Так, введение в CeO_2 добавок Cu в количестве 5 ат. % подавляет излишнее потребление CH_4 и образование CO вплоть до температур 750 °С, что авторы объясняют большей активностью меди в полном окислении метана по сравнению с $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ и подавлением реакции парциального окисления метана, в результате чего повышается выход серы. В присутствии Ni (5 ат. %)– CeO_2 диссоциация метана начинается при температурах примерно 550 °С, при этом образование водорода в побочной реакции благоприятствует образованию сероводорода и, соответственно, снижению селективности по отношению к сере. В то же время катализатор 5 ат. % Ni– $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ показывает значительную устойчивость к образованию и отложению кокса как в реакции восстановления SO_2 , так и в реакции парциального окисления метана до синтез-газа. Такое поведение катализатора обусловлено высокой дисперсностью частиц никеля в катализаторе и быстрой скоростью запасаания кислорода оксидом церия. Кроме того, введение Cu и Ni в оксид церия способствует повышению устойчивости катализатора в присутствии паров воды, особенно при высоких температурах. Так, в присутствии 5 об. % H_2O и температуре 700 °С катализаторы 5 ат. % Ni– $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ и $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ обеспечивают степень конверсии SO_2 на уровне 90 и 35 % соответственно. Различие в поведении указанных катализаторов авторы связывают с высокой активностью катализатора 5 ат. % Ni– $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_x$ в реакции парового риформинга метана.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ, ПРОВОДИМЫЕ В ИНСТИТУТЕ КАТАЛИЗА СО РАН

В течение последних лет в Институте катализа СО РАН совместно со специалистами Заполярного филиала ОАО ГМК “Норильский никель” активно проводятся исследовательские работы, направленные на разработку высокоэффективных катализаторов восстановления диоксида серы в составе отходящих газов плавильных печей. Достигнуты следующие результаты.

I. Разработаны методики приготовления катализаторов для процессов восстановления диоксида серы метаном и синтез-газом.

II. Синтезированы термостабильные каталитические системы.

III. Исследованы каталитические свойства синтезированных образцов в целевых процессах при варьировании температуры, состава исходной реакционной смеси.

IV. Разработана рецептура оптимальных каталитических систем.

V. Разработана, сконструирована и изготовлена пилотная установка для исследования процессов восстановления диоксида серы.

VI. Нарботаны партии катализаторов для проведения пилотных испытаний.

VII. Проведены ресурсные пилотные испытания процессов высоко- и низкотемпературного восстановления диоксида серы, как на модельных газах, так и в реальных условиях установки получения элементарной серы сушильного цеха Медного завода Заполярного филиала ОАО ГМК “Норильский никель” [99–110].

В процессе ресурсных пилотных испытаний разработанные катализаторы демонстрируют высокую стабильность и эффективность, обеспечивают высокий выход серы при широкой вариации состава реакционной смеси и температуры процесса. Разработанные катализаторы рекомендованы для широкого промышленного внедрения на предприятиях цветной металлургии.

ВЫВОДЫ

1. Наиболее перспективным способом нейтрализации диоксида серы в газах металлургических производств является восстановление SO_2 метаном или синтез-газом.

2. Проведенный анализ патентной и научной литературы позволяет сделать следующие выводы об основных тенденциях в создании каталитических систем, предназначенных для восстановления SO_2 метаном и синтез-газом:

2.1. Для разработки катализаторов широко применяют оксиды алюминия, титана и кремния, используемые как в качестве носителей (для восстановления монооксидом углерода), так и в качестве катализаторов (для восстановления метаном).

2.2. В качестве активного компонента предлагается использовать оксиды переходных металлов (индивидуальных, смешанных и сложных): Cu, Fe, Mn, Co, Cr и Ni, – которые в реакционной среде (SO_2 – восстановитель) легко подвергаются сульфидированию, – а также сульфидов указанных металлов;

2.3. Использование катализаторов на основе Al_2O_3 в реакциях восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом ограничено из-за высокой скорости дезактивации катализатора в реакционной среде, особенно в присутствии кислорода. Дезактивация алюмооксидного катализатора связана с сульфатацией его поверхности в результате взаимодействия с диоксидом серы. Кроме того, Al_2O_3 обладает высокой активностью в обратной реакции Клауса, что приводит к снижению эффективности использования каталитической системы в целом.

2.4. В научной литературе широко представлены катализаторы на основе оксида церия. Оксид церия обладает удовлетворительными каталитическими характеристиками для процессов извлечения серы, обеспечивая высокую степень конверсии SO_2 , высокий выход серы, стабильность в присутствии паров воды. Однако в литературе представлены данные по восстановлению SO_2 метаном или монооксидом углерода из слабоконцентрированных смесей (до 1 об. % SO_2). Данных по восстановлению SO_2 из высококонцентрированных смесей (10–30 об. % SO_2) в литературе нет. Следует отметить, что себестоимость оксида церия выше по сравнению с оксидом алюминия. Оксид церия также взаимодействует с диоксидом серы в широком интервале температур, как в присутствии, так и в отсутствии кислорода, с образованием поверхностных сульфитных и сульфатных соединений при температурах выше 500 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.583.21.0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году”. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Москва, 2012.
- 2 Муниципальная Программа “Модернизация здравоохранения муниципального образования город Норильск на 2011–2012 годы”. Утверждена постановлением Администрации города Норильска от 29.04.2011 № 195.
- 3 Социально-экономические показатели Российской Федерации в 1992–2008. Федеральная служба государственной статистики РФ. Дата публикации: 04.08.2010.
- 4 Smith S. J., Pitcher H., Wigley T. M. L. // *Global and Planetary Change*. 2001. Vol. 29. P. 99–119.
- 5 S. J. Smith, Aardenne J. van, Klimont Z., Andres R. J., Volke A., and S. Delgado Arias // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. Vol. 11. P. 1101–1116.
- 6 Schreifels J. J., Fu Y., Wilson E. J. // *Energy Policy*. 2012. Vol. 48. P. 779–789.
- 7 Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году”. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Москва, 2011.
- 8 Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году”. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Москва, 2010.
- 9 Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2012 год. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. / под ред. Ю. А. Израэля. Москва, 2013. ISBN 978-5-904320-06-5.
- 10 Дьяченко В. Т. // Материалы III Междунар. конф. “Охрана окружающей среды и промышленная деятельность на Севере” Норильск, 11–14 сентября 2012 г.
- 11 Кузьмина Р. И. Техника защиты окружающей среды. Саратов: Изд-во Саартов. ун-та, 2010. 103 с.
- 12 Kohl A., Nielsen R. // *Gas Purification*. Fifth Edition. Gulf Publishing Company, 1997.
- 13 Léveillé V. and Heunes W. // *Sulphur and Sulphuric Acid 2009 Conf.* Sun City, South Africa. May 4–6, 2009.
- 14 Léveillé V. and Claessens T. // *J. Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. August 2009. Vol. 109. P. 485–489.
- 15 Sirisha D. and Mukkanti K. // *Current World Environ.* 2006. Vol. 1(2). P. 169–172.
- 16 Ozturk B., Yildirim Y. // *Process Safety and Environ. Protection*. 2008. Vol. 86. P. 31–36.
- 17 Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Moliere M. // *Fuel Proc. Technol.* 2013. Vol. 114. P. 81–100.
- 18 Srivastava R. K., Jozewicz W. // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2001. Vol. 51, No. 12. P. 1676.
- 19 Emre A. N. // *Fuel Process. Technol.* 2014. Vol. 128. P. 461.
- 20 Miller B. G. *Clean Coal Eng. Technol.* 2011. Elsevier, 2011. 681 p.
- 21 Slimane R. B., Abbasian J. // *Fuel Process. Technol.* 2001. Vol. 70, No. 2. P. 97.
- 22 Naik P. K., Mohapatra B. K., Das S. C., Misra V. N. // *The European J. Mineral Proc. and Environ. Protection*. 2003. Vol. 3, No. 2. P. 208.
- 23 Hai Tao Kang, Kai Lv, Shi Ling Yuan. // *Appl. Clay Sci.* 2013. Vol. 72. P. 184.
- 24 Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Керженцев М. А., Андриевская И. П., Сазонов В. А., Коптенармусов В. Б., Смыслов А. А., Полоник А. В. // Всерос. конф. с междунар. участием “Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта” (КАТЭК-2007), С.-Петербург, 11–14 декабря, 2007. С. 211.
- 25 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Рудина Н. А., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 209–218.
- 26 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Рудина Н. А., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 199–208.
- 27 Shikina N. V., Khairulin S. R., Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Euro-Asian J. Chem. Technol.* 2015. (in press).
- 28 Allen F. M., Khairulin S. R., Zega T. J., Farrauto R. J. // *Proc. of 2nd World Congress on Environ. Catal.* Miami, Florida, USA. Extended Abstracts, 1998.
- 29 Letter to the Editor // *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. Vol. 91. P. 679–682.
- 30 Tikhomirov K., Krocher O., Elsener M., Widmer M., Wokaun A. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2006. Vol. 67. P. 160–167.
- 31 Электронный ресурс URL: <http://www.topsoe.com/subprocess/sulfuric-acis-wet-gas-sulfuric-acid-wsa>
- 32 Kristiansen A. // *Proceed. “Process Systems in the Metallurgical Industry”*. Mount Nelson Hotel, Cape Town, South Africa. November 10–11, 2005.
- 33 British Pat. Application. No. 5958, 1883.
- 34 Пат. 2236894 РФ, 2004.
- 35 WO No. 9411105, 1994.
- 36 Sala L., Ferrell W. P., Morris P. // *European Fuels Week Conf.* Giardini Naxos, Taormina, Italy, April 11–14, 2000.
- 37 Santo S., Rameshni M. // *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2014. Vol. 18. P. 137–148.
- 38 Абаскулиев Д. А., Вышеславцев Ю. М., Гусейнов Н. М. // *Современные процессы и катализаторы получения элементарной серы. Обз. инф. Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. Вып. 11. М.: ВНИИЭгазпром, 1988. С. 34.*
- 39 Электронный ресурс URL: <http://www.axens.net/search.html?q=Claus>
- 40 Электронный ресурс URL: <http://www.catalysts.basf.com/p02/USWebInternet/catalysts/en/content/microsites/catalysts/prods-inds/adsorbents/titania-cat>
- 41 Nasato E., MacDougall R. S., Lagas J. A., // *Sulfur’93*. Hamburg, 4–7 April, 1993. P. 77–85.
- 42 Nedez C., Ray J.-L. // *Catal. Today*. 1996. Vol. 29, Issue 1–4. P. 139–142.
- 43 Загоруйко А. Н., Шинкарев В. В., Ванан С. В., Бухтиярова Г. А. // *Катализ в пром-сти. Спецвыпуск*. 2008.
- 44 Borsboom J. A., Lagas J. A., Berben P. H. // *ACHEMA-88*. June 5–11, 1988. Frankfurt am Main, FRG.
- 45 Артемова И. И. Разработка новых эффективных катализаторов выделения газовой серы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2009.
- 46 Nougavrede J., Philippe A., Quemere E., Vermeersch R. // *Oil & Gas J.* 1987. No. 32. P. 65–70.

- 47 Еремин О. Г. Исследование и разработка эффективной технологии получения элементарной серы из отходящих газов автогенных процессов плавки металлургического сырья: Дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2005.
- 48 Платонов О. И. Физико-химические основы совершенствования технологии переработки отходящих газов печей Ванюкова: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. С.-Петербург, 2004.
- 49 US Pat. No. 5384301, 1995.
- 50 US Pat. No. 3653833, 1972.
- 51 US Pat. No. 4039650, 1977.
- 52 US Pat. No. 4164556, 1979.
- 53 US Pat. No. 5494879, 1993
- 54 Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. B. 1999. Vol. 21. P. 103.
- 55 Пат. 93044662 РФ, 1996.
- 56 US Pat. No. 3755551, 1973.
- 57 Sarlis J., Berk D. // Ind. and Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. P. 1951–1954.
- 58 Керженцев М. А., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Сальников А. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 491–501.
- 59 Mulligan D. J., Berk D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. P. 119–125.
- 60 US Pat. No. 2270427, 1942.
- 61 US Pat. No. 2388256, 1945.
- 62 US Pat. No. 2431236, 1947.
- 63 US Pat. No. 3199955, 1965.
- 64 Kenneth P. G. // Oil & Gas J. 1985. No. 18. P. 88–96.
- 65 Пат. 2009104 РФ, 1994.
- 66 US Pat. No. 20040013590, 2004.
- 67 US Pat. No. 4164556, 1979.
- 68 US Pat. No. 3978200, 1976.
- 69 US Pat. No. 4039650, 1977
- 70 Пат. 96117092 РФ, 1998.
- 71 Пат. 2009104 РФ, 1994.
- 72 EP 0270223, 1988.
- 73 US Pat. No. 5366717, 1994.
- 74 US Pat. No. 5798088, 1998.
- 75 Tschope A., Liu W., Flytzaniste-Phanopoulos M., Ying J. Y. // J. Catal. 1995. Vol. 157. P. 42–50.
- 76 Flytzani-Stephanopoulos M., Zhu T., Li Y. // Catal. Today. 2000. Vol. 62. P. 145–158.
- 77 Zhu T., Kundakovic L., Dreher A., Flytzani-Stephanopoulos M. // Catal. Today. 1999. Vol. 50(2). P. 381–397.
- 78 Zhu T., Dreher A., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. B. 1999. Vol. 21(2). P. 103–120.
- 79 US Pat. No. 3454355, 1969.
- 80 No-Kuk Park, Jung Yun Park, Tae Jin Leea, Jeom-In Baekb, Chong Kul Ryub // Catal. Today. 2011. Vol. 174. P. 46–53.
- 81 Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Tae Jin Lee // Chemosphere. 2008. Vol. 72. P. 1744–1750.
- 82 US Pat. No. 3931393, 1976.
- 83 WO 9411105, 1994.
- 84 Пат. 2088313 РФ, 1997.
- 85 Ma J., Fang M., Lau N. T. // J. Catal. 1996. Vol. 158. P. 251–259.
- 86 Ma J., Fang M., Lau N. T. // J. Catal. 1996. Vol. 163. P. 271–278.
- 87 US Pat. No. 5853684, 1998.
- 88 Zhuang S.-X., Magara H., Yamazaki M., Takahashi Y., Yamada M. // Appl. Catal. B: Environ. 2000. Vol. 24. P. 89–96.
- 89 Kim H., Park D. W., Woo H. C., Chung J. S. // Appl. Catal. B. 1998. Vol. 19. P. 233–243.
- 90 Zhang Z., Ma J., Yang X. // J. Molec. Catal. A. 2003. Vol. 195. P. 189–200.
- 91 Ахмедов М. М., Рустамова С. Т., Гулиев А. И., Агаев А. И. // Хим. пром-сть. 2002. № 12. С. 1–3.
- 92 Ермакова А., Аникеев В. И., Бобрин А. С. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 5. С. 843–851.
- 93 Ермакова А., Аникеев В. И., Бобрин А. С. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35, № 3. С. 456–463.
- 94 Авербух Т. Д., Бакина Н. П., Алпатов Л. В. // Хим. пром-сть. 1971. № 3. С. 200–203.
- 95 Авербух Т. Д., Бакина Н. П., Радивилов А. А. // Хим. пром-сть. 1968. № 10. С. 33–37 (753–757).
- 96 Zhang X., Hayward D. O., Lee C., Mingos D. M. P. // App. Catal. B. 2001. Vol. 33. P. 137–148.
- 97 Yu J.-J., Yu Qiuan, Jin Yun, Chang S.-G. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 2128.
- 98 US Pat. No. 5494879, 1993
- 99 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Пармон В. Н., Илюхин И. В. // Цв. металлы. 2007. № 7. С. 80–85.
- 100 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В. // Вестн. КазНУ им. Аль-Фараби. Сер. хим. 2007. № 3(47). С. 45–63.
- 101 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В., Пармон В. Н. // Катализ в пром-сти. 2008. Спецвыпуск. С. 73–79.
- 102 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Керженцев М. А., Коротких В. Н., Пармон В. Н., Илюхин И. В., Нафталь М. Н. // Докл. Всерос. конф. “Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта”. С.-Петербург, 11–14 декабря 2007 г.
- 103 Ismagilov Z., Khairulin S., Yashnik S., Parmon V., Pyukhin I. // 14th Int. Congress on Catalysis “Catalysis as the Pivotal Technology for the Future Society”. Seoul, Korea, July 13–18, 2008.
- 104 Пат. 2369435 РФ, 2009
- 105 Пат. 236943 РФ, 2009.
- 106 Пат. 2372986 РФ, 2009.
- 107 Пат. 2445162 РФ, 2012.
- 108 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Илюхин И. В., Садьков Р. Р., Иванов О. С. // Материалы IV Междунар. конф. “Охрана окружающей среды и промышленная деятельность на Севере”, Норильск, 10–12 сентября 2013 г.
- 109 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Градюшко С. Б., Илюхин И. В. // Цв. металлы. 2013. № 6. С. 89–93.
- 110 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Яшник С. А., Сальников А. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 503–510.

