

УДК 661.214.232

**ОРГАНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ  
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ**

*Студент: Насыбуллин И.И.*

*Научный руководитель д.п.н., профессор Журавлева М.В.*

*Кафедра технологии основного органического и  
нефтехимического синтеза*

*В статье проведен обзор отечественных катализаторов для  
процесса Клауса, приведена программа модернизации по замене  
катализатора.*

*Ключевые слова: производство элементарной серы, катализатор,  
сера, импортозамещение, программа.*

**ORGANIZATION OF TECHNOLOGICAL MODERNIZATION OF  
THE PRODUCTION OF ELEMENTAL SULFUR**

*Student: Nasybullin I.I.*

*Scientific supervisor, PhD, Professor Zhuravleva M.V.*

*Department of Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis*

*The article provides an overview of domestic catalysts for the Claus  
process, and provides a modernization program for replacing the catalyst.*

*Keywords: production of elemental sulfur, catalyst, sulfur, import  
substitution, program.*

В связи с введенными в 2022 г. санкциями российские нефтеперерабатывающие компании испытывают высокую потребность в отечественных технологиях, катализаторах и оборудовании. По экспертным оценкам, в 2021 г. около 50% российского автомобильного бензина производилось с использованием иностранных катализаторов. Поставки этих катализаторов из-за рубежа сегодня невозможны ввиду запрета на поставку оборудования, технологий и услуг из недружественных России стран. На отечественном рынке до 2022 года была широко представлена продукция зарубежных компаний: Axens, BASF, Albemarle, Grace, CriterionCatalysts, HaldorTopsoe. Зависимость российской нефтепереработки от импорта хоть и снижалась, но по отдельным позициям могла достигать 100%. Это дает основания рассмотреть роль катализаторов в нефтепереработке и действия в этой области отечественных компаний.

Катализаторы – это одна из наиболее важных "болевых точек" нефтепереработки. Они занимают относительно небольшой объем на фоне производимой нефтехимической продукции, но без них невозможно обеспечить выпуск необходимого топлива – останутся автомобили, не поедут автобусы, не полетят самолеты и т.д. Более 80% нефти перерабатывается с использованием каталитических процессов, таких как каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидроочистка, каталитический риформинг и т. д. Спрос на катализаторы растет по мере развития нефтеперерабатывающих производств. Так, в нашей стране в 2011 году потребление катализаторов на НПЗ составляло 7,2 тыс. т, в 2018-м – порядка 17–18 тыс. т, а в 2022-м – около 20 тыс. т. По существующим прогнозам, которые учитывают планы дальнейшей модернизации российских НПЗ, к 2030 году этот показатель должен увеличиться примерно на 50%.

Катализаторный рынок в целом довольно масштабен, но отрасль остается по многим направлениям импортозависимой. Более того, малые предприятия не могут выделить финансирование для модернизации или проведения научных разработок, чтобы впоследствии конкурировать с ведущими западными производителями.

Промышленное освоение новых высокоэффективных отечественных катализаторов нацелено на повышение глубины переработки углеводородного сырья, снижение импортозависимости.

Переход на отечественный катализатор решает следующие задачи:

1. Снижение финансовых затрат, связанных с покупкой и доставкой катализатора из Европы связанные с политикой: ужесточение правил на ввоз грузов из-за рубежа и санкций против РФ;
2. Высокое качество и максимальный выход целевого продукта.
3. Оптимизация логистической системы направлена на улучшение эффективности работы цепи поставок и снижение издержек.

Проблема импортозамещения катализаторов характерна и для производства элементарной серы в процессе Клауса. Для ее решения был проведен обзор отечественных катализаторов.

Очистка промышленных газов от сероводорода на НПЗ и ГПЗ, образовавшегося в результате процессов гидроочистки и гидрокрекинга различных углеводородных фракций, обычно осуществляется по методу Клауса. Данный метод позволяет перерабатывать значительные объемы сероводородсодержащих газов с получением элементарной серы, которая является товарным продуктом и может транспортироваться к месту потребления.

Процесс Клауса протекает в две стадии:

1 стадия (термическая)  $2\text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

2 стадия (каталитическая)  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$

С помощью технологии сероочистки на основе процесса Клауса можно обеспечить степень очистки хвостовых газов производств до 96%.

Одно из предприятий в РФ располагает собственной научно-производственной и инжиниринговой базой и входит в число ведущих российских разработчиков, производителей и поставщиков технологий, продуктов (катализаторов, носителей и адсорбентов) и услуг для процессов нефтехимии, нефтепереработки, промышленной экологии и сероочистки.

В его составе пять производственных площадок полного цикла производства по стране

На одной из площадок производится все типы катализаторов для процесса Клауса – титанооксидный, алюмооксидный, защитные и опорные слои.

Для модернизации производства элементарной серы предлагается катализатор АОК-70-59, являющийся аналогом ранее использующегося катализатора AXENSCR-3S (Франция),

Катализатор АОК-70-59 производят на одной из промышленных площадок по собственным технологиям.

Катализатор АОК-70-59 обеспечивает высокую активность в основной реакции Клауса и по своим эксплуатационным свойствам не уступает импортным аналогам.

В таблице 1 приведены физико-химические свойства предлагаемого к поставке катализатора АОК-70-59.

Таблица 1 — Физико-химические характеристики катализатора АОК-70-59.

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид: Форма Цвет	Сферические гранулы Белый, допускаются оттенки серого, желтого и розового цвета, допускаются сколы и гранулы неправильной формы
2. Диаметр гранул, мм	2,8 – 8,0
3. Массовая доля гранул заданного диаметра %, не менее	96
4. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	0,70
5. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее	280
6. Механическая прочность на раздавливание, мпа, не менее: - при высоте слоя катализатора в реакторе до 1,25 м - при высоте слоя катализатора в реакторе свыше 1,25 м	4 6
7. Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 800 °с, %, не более	7
8. Общий объем пор (влагоемкость), см <sup>3</sup> /г, не менее	0,50

Предлагаемый катализатор АОК-70-59 позволяет обеспечить непрерывный пробег установки в течение 5 лет при эксплуатации катализатора в технологическом режиме

### Качественные показатели готовой продукции

Получаемая на установке производства серы продукция - сера газовая гранулированная по ТУ 2112-096-31323949-2003.

Характеристики готовой продукции приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Характеристики серы газовой гранулированной

Параметр	Нормативное значение
Массовая доля серы, %	99,98
Массовая доля золы, %	Не более 0,02
Массовая доля органических веществ, %	Не более 0,01
Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %	Не более 0,0015
Массовая доля воды, %	Не более 0,2
Механические загрязнения (бумага, дерево, песок и др.)	Не допускается
Внешний вид	Гранулы желтого цвета
Массовая доля гранул диаметром 2,0-5,0 мм, %	Не менее 92,0
Насыпная плотность, г/см	1,1-1,3

В патенте [6] предложен катализатор процесса Клауса. Изобретение относится к технологии получения катализаторов, в частности каталитических композиций процесса Клауса, и может найти применение в процессах очистки серосодержащих газов на предприятиях газовой, нефтяной, химической промышленности и металлургии. Поставленная задача решается с помощью способа получения алюмооксидного катализатора для процесса Клауса, включающего гидратацию фракции порошкообразного гидроксида алюминия, полученного путем быстрой частичной дегидратации гидраргиллита с последующим одновременным микроизмельчением до размера частиц со средним диаметром частиц: 5-15 мкм, 10-25 мкм, 25-45 мкм или 40-55 мкм и механохимической активацией, с получением влажной массы (ВМ); получением полупродукта А после сушки влажных масс (ВМ) при температурах 80-145°C; получением полупродукт Б после термообработки влажных масс (ВМ) при температурах 220-390°C; и для получения катализатора используют композицию, состоящую из смеси влажной массы (ВМ) с порошками гидроксида алюминия (полупродукт А) и/или оксида алюминия (полупродукт Б), где соотношение между полупродуктами (А):(Б):(ВМ) составляет (10-50):(1-100):(10-100) весовых частей, композицию пластифицируют, формуют, сушат и прокаливают при температуре 450-580°C. Техническим результатом является разработка пакета сферических алюмооксидных катализаторов для процесса Клауса, в том числе: катализатора для основного процесса Клауса, катализатора опорного слоя, катализатора для процесса ниже точки росы серы с оптимизированной пористой структурой, высокой активностью и повышенной устойчивостью к дезактивации за счет сульфатации и отложениям углеводородов, способа их получения и применения.

В патенте [7] предложен катализатор для процесса Клауса. Изобретение относится к области окисления серосодержащих соединений, в частности сероводорода. Изобретение касается катализатора для окисления сероводорода кислородом при температурах 220-320°C и использования его в неподвижном слое для газов различного происхождения. Катализатор может включать один или несколько слоев, отличающиеся по химическому составу и/или геометрии зерна катализатора. Областью применения катализатора могут быть отходящие газы процесса Клауса, кислые газы, низкосернистые природные и попутные нефтяные газы, выбросы химических производств, биогазы.

Преимущество этого катализатора, в том что, производится с улучшенным составом, обуславливаемым максимальной активностью и с высокой механической прочностью.

Комплекс организационных мероприятий по замене действующего катализатора на новый будет включать:

1. Составление поэтапной программы технологической замены катализатора;
2. Разработка логистической схемы поставки нового катализатора (разработка дорожной карты поставок);
3. Составление временного графика работ.
4. Анализ кадровых ресурсов предприятия. Составление штатного расписания бригады по замене катализатора.
5. Проведение экономического анализа.

### Список литературы:

1. Лapidус А.Л., Голубева И.А. Газовая сера в России: проблемы и перспективы // Газохимия № 3–4 (19–20), 2011. С. 61–73.
2. Голубева И.А., Газовая сера: ресурсы, производство, мировой рынок серы, проблемы и пути развития: Учебное пособие. - М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015.-244 с
3. Катализаторы импортонезависимости [Электронный ресурс] <https://itek.ru/analytics/katalizatory-importonezavisimosti/>
4. Установка производства серы – процесс Клауса [Электронный ресурс] pronpz.ru <https://pronpz.ru/ustanovki/sulphur-recovery-unit.html>
5. Каталитические технологии Комплексный инжиниринг [Электронный ресурс] <https://www.katcom.ru/>
6. Патент 2711605 Российской Федерации, МПК В01J 21/04  
Способ получения алюмооксидных катализаторов процесса Клауса и применение их на установках получения серы  
Автор(ы):Сакаева Наиля Самильевна (RU), Балина Снежана Валерьевна (RU), Ястребова Галина Михайловна (RU Патентообладатель(и): Акционерное общество "Специальное конструкторско-технологическое бюро "Катализатор" (RU); Заявка: 2019121068, 03.07.2019; Опубликовано: 17.01.2020 Бюл. № 2
7. Патент 26766555. Российская Федерация, МПК В01J 27/18. Катализатор для селективного окисления сероводорода и способ его применения: Автор(ы): Сакаева Наиля Самильевна (RU), Чистяченко Юлия Сергеевна (RU), Балина Снежана Валерьевна (RU), Федотов Кирилл Юрьевич (RU), Афиногенов Евгений Анатольевич (RU). Патентообладатель(и): Акционерное общество "Специальное конструкторско-технологическое бюро "Катализатор" (RU); Заявка №2021114563, 21.05.202; Датарегистрации: 15.03.2022; Опубликовано: 15.03.2022 Бюл. № 8