

Reakcje i procesy katalityczne (cz. VI)

Katalityczne usuwanie siarkowodoru

Zenon Sarbak*

Jednym z bardzo ważnych zagadnień w przemyśle chemicznym jest odzysk siarki z gazu ziemnego i gazów rafineryjnych np. pochodzących z procesu hydrodesulfuryzacji ropy naftowej. Natomiast, uwzględniając ochronę środowiska należy dążyć do zmniejszenia emisji związków siarki do atmosfery. W pierwszym przypadku głównym i niebezpiecznym składnikiem jest siarkowodor, a w drugim prócz niego również tlenki siarki, w szczególności SO_2 z którego łatwo powstaje SO_3 , a ten ulega szybkiej reakcji z parą wodną lub wodą dając H_2SO_4 . Oprócz wymienionych związków siarki powietrze jest zanieczyszczane związkami siarki typu tlenosiarczku węgla (COS) i disiarczku węgla (CS_2) oraz merkaptanów (RSH), organicznych siarczków i disiarczków (RSR i RS_2R). Od szeregu lat trwają prace nad wdrożeniem coraz bardziej efektywnych metod usuwania tych związków. Obecnie nieorganiczne związki siarki usuwa się metodami katalitycznymi w procesie Clausa, Superklausa i powiązanych z nimi modyfikacji.

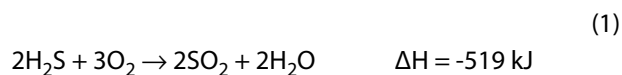
Wprowadzenie

Siarkowodor emitowany jest zarówno ze źródeł naturalnych (gaz ziemny, gazy wulkaniczne, proces gnicia białek) jak i przemysłowych (koksownie, przemysł rafineryjny i petrochemiczny, chemiczny przerób drewna, wytwarzanie wiskozy). W rafineriach ropy naftowej oraz w instalacjach oczyszczania gazu ziemnego powstają duże ilości siarkowodoru, który ze względu na jego silne działanie zatrujące katalizatory stosowane w dalszych procesach przeróbki petrochemicznej oraz ze względu na toksyczne działanie na środowisko musi być skutecznie usuwany. Do tej pory opracowano i wdrożono metody usuwania H_2S na drodze adsorpcji np. na węglu aktywnym, zeolitach lub odpadach typu popiołu lotnego, absorpcji w roztworach, reakcji chemicznej z naturalnymi masami (np. ruda darniowa) lub odpadowymi masami i szlamami np. szlamami potrawicznymi, masą Lauta lub Luxa albo ze związkami chemicznymi np. ZnO [1-4]. Jedną z efektywnych metod usuwania siarkowodoru jest katalityczne utlenianie. Jak podaje Więckowska [3] do tej pory zastosowano jako katalizatory tlenki platyny, rodu lub rutenu z dodatkiem np. chlorku potasu, które osadzono na ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Badano również naniesione na węgiel aktywny katalizatory zawierające Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V, Mo i W. Literatura patentowa cytowana w pracy [3] zawiera szereg innych układów katalitycznych aktywnych w utlenianiu H_2S , należy wymienić siarczki molibdenu i kobaltu osadzone na Al_2O_3 , siarczki wolframu, mieszaninę CuO i ZnO w stosunku 1-1,2:1. Zastosowano również zeolity X, Y, mordenit zarówno jako nośniki i katalizatory. Najbardziej znana metoda

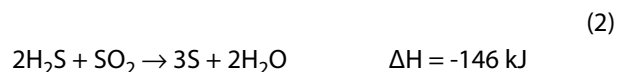
usuwania siarkowodoru z gazów opisana została w brytyjskim patencie z roku 1833 przez Carla Fridricha Clausa [5], która już w 1890 roku znalazła praktyczne wykorzystanie. Proces ten nazwany nazwiskiem odkrywcy został zmodyfikowany w Niemczech przez firmę I.G. Farbenindustrie A.G. Zwykle instalacja Clausa jest włączona w proces odsiarczania gazu ziemnego lub gazów rafineryjnych (rys. 1) [6].

Charakterystyka procesu Clausa

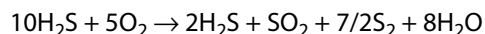
Reakcje towarzyszące procesowi Clausa przebiegają dwuetapowo. Na pierwszym etapie w piecu reakcyjnym wyposażonym w odpowiednie palniki następuje spalanie (utlenianie) siarkowodoru w temperaturze około 1000°C :



a na drugim etapie zachodzi – głównie reakcja katalityczna:

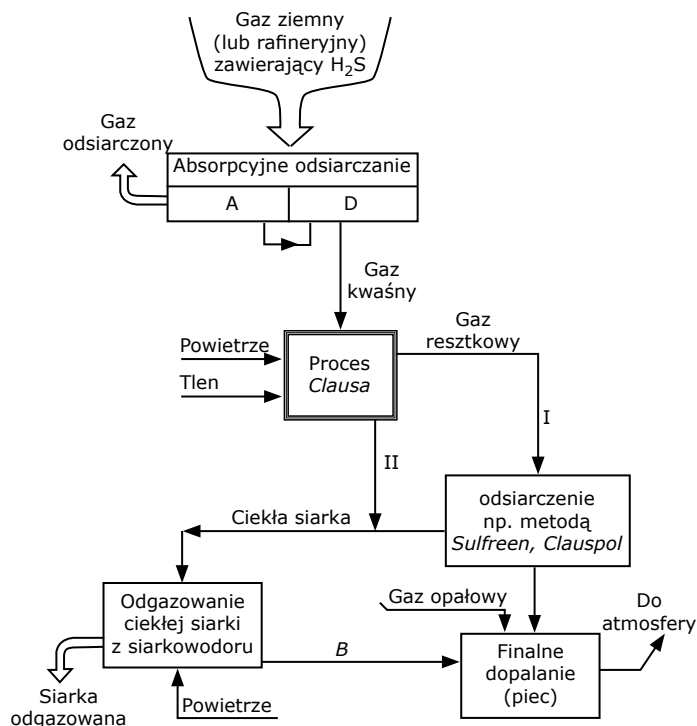


Ogólne równanie reakcji termicznej:



wskazuje, że teoretycznie tylko 65% siarkowodoru może zostać utlenione do siarki.

Powstająca siarka S_2 , S_3 i inne są bardzo reaktywne i szybko ulegają przemianom w siarkę S_8 (rys. 2).

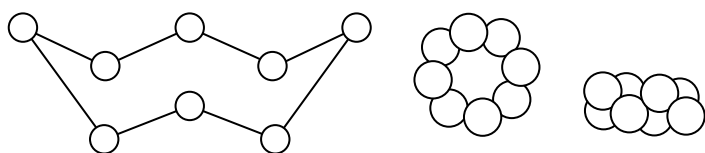


Rys. 1. Schemat instalacji odsiarczania gazów [6]

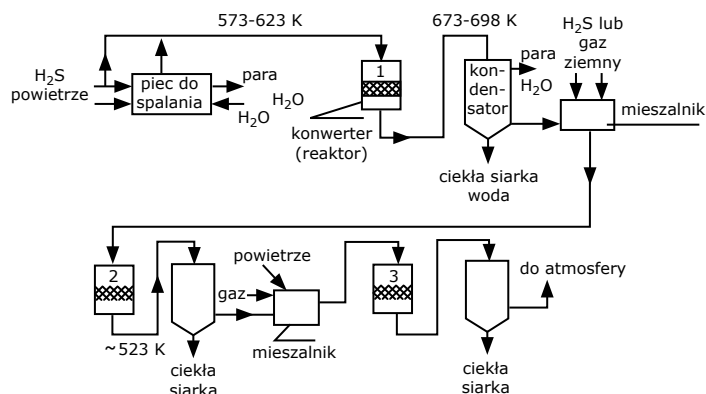
Jak widać z przedstawionych danych reakcje utleniania siarkowodoru (1) i (2) są egzotermiczne. Wydzielone ciepło jest wykorzystywane do wytworzenia pary wodnej potrzebnej do ogrzewania skruberów (kondensatorów) (rys. 3).

W procesie przemysłowym stosuje się zwykle kilka reaktorów (konwerterów) zawierających katalizator na którym zachodzi reakcja między siarkowodorem a ditlenkiem siarki (rys.3). W wyniku reakcji w reaktorze 1 powstaje siarka elementarna, która ulega kondensacji i w postaci cieczy jest zbierana w specjalnych zbiornikach. Nieprzereagowany ditlenek siarki (zwykle około 2-3%) zawarty w mieszaninie gazowej kierowany jest do mieszalnika do którego doprowadza się powietrze i siarkowodor (np. z gazu ziemnego), a następnie do reaktora 2, gdzie ponownie zachodzi reakcja katalityczna. W celu zwiększenia skuteczności w instalacji Clausa stosuje się zwykle 3 reaktory.

Źródłem tlenu jest powietrze a jego ilość powinna być tak dobrana aby stosunek stechiometryczny $H_2S:SO_2$ wynosił 2:1. Wprowadzenie do układu reakcyjnego powietrza powoduje pewne perturbacje, które związane są z obecnością azotu. Nie-

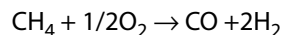


Rys. 2. Ośmiocząłowy pierścień atomów siarki i jego budowa

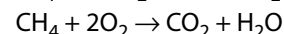


Rys. 3. Schemat przemysłowego procesu Clausa [7]

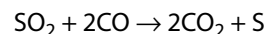
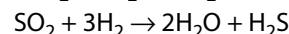
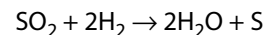
korzystne działanie azotu jako gazu obojętnego związane jest z obniżeniem wydajności procesu. Azot działa tutaj analogicznie jak zmniejszenie ciśnienia, co według reguły przekory musi spowodować przesunięcie równowagi w kierunku substratów. Obecność innych gazów jest również niekorzystna, gdyż np. węglowodory gazowe powodują zużycie części tlenu potrzebnego do ich utleniania:



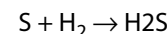
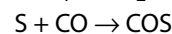
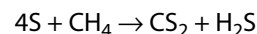
lub



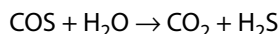
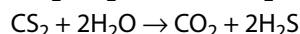
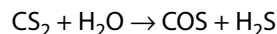
Natomiast w obecności wodoru i tlenku węgla mogą zachodzić, szczególnie w wyższych temperaturach następujące reakcje uboczne:



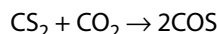
Z kolei powstała w powyższych reakcjach siarka reaguje z innymi związkami obecnymi w środowisku reakcji:



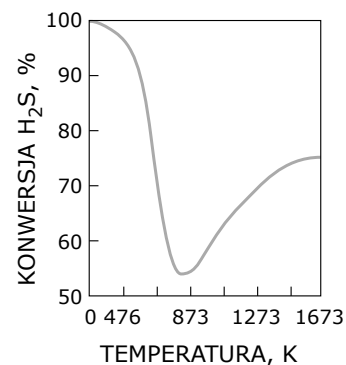
Disiarczek węgla i tlenosiarczek węgla ulegają łatwo dalszym reakcją:



lub reakcji z ditlenkiem węgla:



Dla omawianego procesu dobiera się również odpowiednie warunki temperaturowe, które wynikają z termodynamiki przemiany siarkowodoru do siarki. W przypadku reakcji (2) równowagę termodynamiczną charakteryzuje wykres przedstawiony na rys. 4.



Rys. 4. Niekatalityczna konwersja siarkowodoru do siarki [7]

Z przedstawionego wykresu wynika, że całkowite przereagowanie siarkowodoru do siarki uzyskuje się w temperaturze poniżej 125°C (398 K). Jednakże w miarę wzrostu temperatury do 560°C (833 K) konwersja szybko spada do około 50%. Dalszy wzrost temperatury do 1300°C (1573 K) powoduje osiągnięcie maksymalnej konwersji wynoszącej prawie 75%.

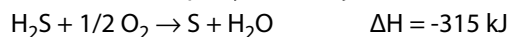
Natomiast w obecności katalizatora już w 200°C (573 K) osiąga się konwersję siarkowodoru do siarki wynoszącą 90%. Jednakże taka konwersja ze względu na rygory związane z technologią oraz ochroną środowiska nie jest również zadowalająca.

Niecałkowita konwersja siarkowodoru jest związana z tym, że ciekle siarka otrzymana w omawianym procesie zawiera zwykle 200-300 ppm(mas.) nieprzereagowanego siarkowodoru, który jest w niej rozpuszczony. Stwarza to zagrożenie zarówno dla środowiska związane z toksycznością siarkowodoru jak i zagrożenie wybuchem jego mieszaniny z powietrzem.

Odsiarczanie gazów odlotowych

W celu uzyskania prawie całkowitej konwersji oraz przeciwdziałania zagrożeniom instalację Clausa łączy się z instalacjami odsiarczania gazów odlotowych (dół rys.1) np. *Sulfreen*, *Clauspol*, *ELSE*, *SCOT*, *Beavon-MDEA* i *Beavon-Selectox*. W procesie finalnego odsiarczania metodą *Sulfreen* licencjonowaną przez SNEA i Lurgi GmbH zastosowano aktywowany Al_2O_3 jako katalizator, a stosunek $H_2S:SO_2$ utrzymywano na poziomie 2:1 (tak jak w typowych instalacjach Clausa) uzyskując konwersję do 99,5%.

Podobną konwersję gwarantuje proces *MODOP* (*Mobil Oil Direct Oxidation Process*) oparty na reakcji:



Reakcja ta przebiega w obecności katalizatora TiO_2 (80% wag.) zawierającego dodatek siarczanów metali alkalicznych (20% wag.). Zastosowanie tego katalizatora cechującego się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną eliminuje niepożądane reakcje uboczne.

Z kolei proces *ELSE* (*Extremely Low Sulfur Emission*) firmy Amoco pozwala odzyskać siarkę 99,98%. Jako adsorbent zastosowano tlenek cynku. W udoskonalonym wariantcie tego procesu gazy odlotowe z instalacji Clausa wprowadzane są w temperaturze 315-455°C (588 –728 K) na katalizator kobaltowo-molibdenowy.

Podobną konwersję, wynoszącą 99,8-99,9% uzyskano stosując proces *Clauspol* opracowany przez Instytut Français du Pétrole. Zastosowano w nim przeciwną absorpcję w roztworze polietylenoglikolu zawierającym rozpuszczony katalizator.

Proces *SCOT* (*Shell Claus Off-gas Treating*) opracowany i wdrożony przez firmę Shell polega na tym, że wszystkie związki zawierające siarkę zawarte w gazie redukuje się w temperaturze 300°C (573 K) wodorem lub mieszaniną wodoru i tlenku węgla (SO_2 , CS_2 , COS) do siarkowodoru w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego. Całkowity odzysk siarki wynosi 99,9%.

Taką samą wydajnością charakteryzują się procesy *Beavon-MDEA* i *Beavon-Selectox*, opracowane przez Parsons Energy and Chemical Group oraz UOP. W obu przypadkach proces jest dwu-etapowy. Na pierwszym wspólnym etapie (*Beavon*) mieszanina gazów jest katalitycznie uwodorniana w temperaturze 327-427°C (600-700 K) na katalizatorze kobaltowo-molibdenowym, a na etapie drugim siarkowodor jest usuwany metodami MDEA lub *Selectox*.

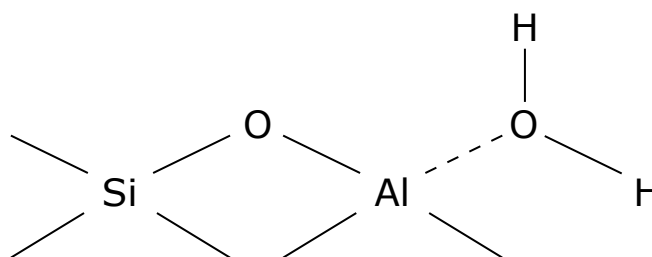
Katalizatory procesu Clausa

Jednym z czynników powodujących zwiększenie wydajności procesu Clausa jest zastosowanie efektywnych katalizatorów zarówno w przemianie H_2S i SO_2 , jak i konwersji produktów ubocznych COS i CS_2 .

Katalizatory powinny być odporne na działanie pary wodnej a również aktywnie działać w stosunkowo niskich temperaturach (400-450°C). Z praktycznego punktu widzenia należy tak pokierować procesem aby całkowicie utlenić H_2S do siarki. Efektywność reakcji prowadzącej do odzysku siarki można zwiększyć między innymi poprzez zastosowanie katalizatorów tytanowych (TiO_2 , TiO_2/Al_2O_3). Zastosowanie tego katalizatora powoduje wzrost jego wytrzymałości mechanicznej oraz eliminuje niepożądane reakcje uboczne.

W procesie Clausa używano również aktywowany tlenek glinu jako stosunkowo tani i wysoko aktywny materiał, chociaż łatwo ulegał on dezaktywacji związanej z powstawaniem depozytów: węglowych i siarkowego, powodujących obniżenie wielkości powierzchni właściwej i objętości porów. Poza tym na jego powierzchni tworzył się siarczan glinu w wyniku reakcji między SO_2 , O_2 i grupami hydroksylowymi tlenku glinu. Ostatnio Brito i współpracownicy [8] opisali badania z wykorzystaniem w reakcji Clausa pumeksu i jego modyfikacji uzyskanych przez obróbkę kwasem solnym o różnym stężeniu i czasie działania. Wykazano, że aktywność otrzymanych preparatów jest satysfakcjonująca i wynosi ponad 95% w odniesieniu do konwersji H_2S w temperaturze około 220°C.

Od szeregu lat prowadzi się badania nad zastosowaniem zeolitów [7] w omawianej reakcji. Wykazano, że posiadają one wysoką aktywność i selektywność, jednakże woda (para wodna) powstająca w tym procesie powoduje dezaktywację zeolitów



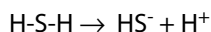
Rys. 5. Schemat mechanizmu dezaktywacji zeolitów przez zatrucie centrów kwasowych Lewisa



poprzez zatrucie centrów kwasowych typu Lewisa (trójsko-ordynowanych atomów glinu), co zilustrowano na schemacie (rys. 5).

Badania przeprowadzone przez Georga [9] na różnych tlenkach glinu oraz w różnych warunkach ich aktywacji wykazały, że utlenianie siarkowodoru wymaga centrów zasadowych (B) na których adsorbują się H_2S i SO_2 . Wykazano, że najbardziej zasadowymi centrami są aniony hydroksylowe (OH^-) znajdujące się a otoczeniu jonów tlenkowych (O^{2-}).

W wyniku dysocjacyjnej adsorpcji siarkowodoru na centrach zasadowych powstaje anion wodorosiarczkowy (HS^-) a centrum zasadowe łączy się z protonem:



Jon wodorosiarczkowy reaguje następnie z ditlenkiem siarki, tworząc w wieloetapowej reakcji siarkę (S_3) i odtwarza się centrum zasadowe (OH^-) (rys. 6).

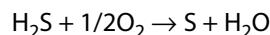
Obecnie uważa się, że za aktywność katalityczną w reakcji Clausa odpowiedzialne są zarówno centra kwasowe i zasadowe, występujące na powierzchni katalizatora w określonym stosunku stężeń.

Mimo wieloletnich badań mechanizm katalitycznej reakcji Clausa nie został do tej pory definitywnie ustalony.

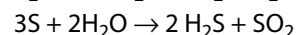
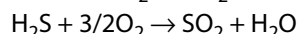
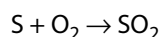
Proces Superclaus 99

Firma Comprimo wspólnie z Instytutem Gazu z Holandii opracowała proces, który nazwano *Superclaus* [10]. W procesie tym wyeliminowano wady procesu Clausa, a głównie tworzenie

wody. Zastąpiono również mieszaninę H_2S i SO_2 o stosunku stechiometrycznym 2:1 mieszaniną, w której występuje znacznie większy nadmiar H_2S . W tym procesie powstaje znacznie mniej SO_2 , a nieprzereagowany H_2S zostaje utleniony katalitycznie tlenem powietrza do siarki elementarnej:

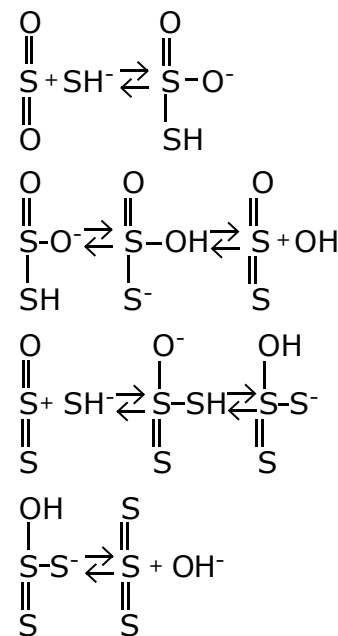


W celu uzyskania wysokiej selektywności procesu należy wyeliminować reakcje towarzyszące:



Schemat procesu *Superclausa 99* przedstawiono na rys. 7.

Instalacja zbudowana jest z komory spalania (palniki Clausa) 1 oraz kotła parowego 2, kondensatora 3 i podgrzewacza 4. W skład instalacji wchodzi dwa reaktory 5 z standardowymi katalizatorami Clausa oraz reaktor *Superclausa 8* z nowym selektywnym katalizatorem utleniania siarkowo-



Rys. 6. Wieloetapowa reakcja odtwarzania centrum zasadowego

Targi EuroLab

Zapraszamy do odwiedzenia naszego stoiska nr A4 na targach EUROLAB.



Targi odbędą się w dniach **9 - 11 marca 2010 r.** w Centrum Targowo - Kongresowe MT Polska w Warszawie przy ul. Marsa 58c. Zaprezentujemy najnowsze urządzenia, rozwiązania oraz aplikacje przeznaczone do laboratorium.

Do zobaczenia Mettler-Toledo Sp. z o.o.

METTLER TOLEDO

Dobra Praktyka Miareczkowania i Pipetowania (GTP i GPP) – jak uniknąć ryzyka pomiarowego

Cykl wiosennych seminariów organizowanych przez Mettler-Toledo Sp. z o.o. w maju 2011 roku:

- 1.2011.05.10 - Wrocław
- 2.2011.05.11 - Katowice
- 3.2011.05.12 - Kraków
- 4.2011.05.17 - Poznań
- 5.2011.05.18 - Gdańsk
- 6.2011.05.19 - Olsztyn
- 7.2011.05.20 - Warszawa

Seminaria odbywać się będą w godzinach 10:00 – 14:00. Uczestnictwo jest bezpłatne, przyjazd na koszt własny. Zgłoszenia prosimy przysyłać e-mailem: Polska@mt.com, faksem 22 545 06 88 lub telefonicznie 22 545 06 80 do 01.05.2011.

Liczba miejsc ograniczona.

Grażyna Czaplicka
Marketing

dorę do siarki elementarnej. Ponadto do unowocześnionej instalacji (*Superclaus 99,5*) jest włączony reaktor uwodornienia 6. Gazy opuszczające reaktor 8 są dopalane w piecu 9 i kierowane do kominu 10.

Zużycie powietrza jest takie samo jak w procesie Clausa, jednakże w nowym procesie większa część powietrza jest skierowana do palników Clausa a resztę wprowadza się do reaktora wypełnionego nowym katalizatorem.

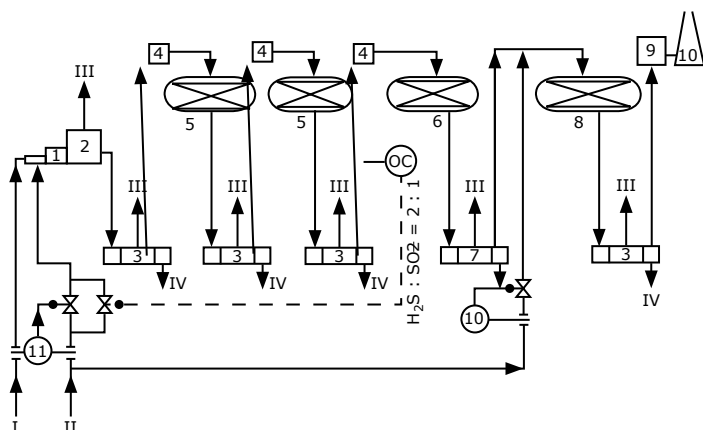
W procesie *Suprclaus 99,5* odzysk siarki z gazu odlotowego wynosi 99,5% dzięki zastosowaniu dodatkowego reaktora uwodornienia.

Nowym selektywnym katalizatorem utleniania jest niewrażliwy na wodę tlenek aktywnego metalu [Tlenek żelaza(III) Fe_2O_3] osadzony na nośniku, którym jest najczęściej $\alpha-Al_2O_3$.

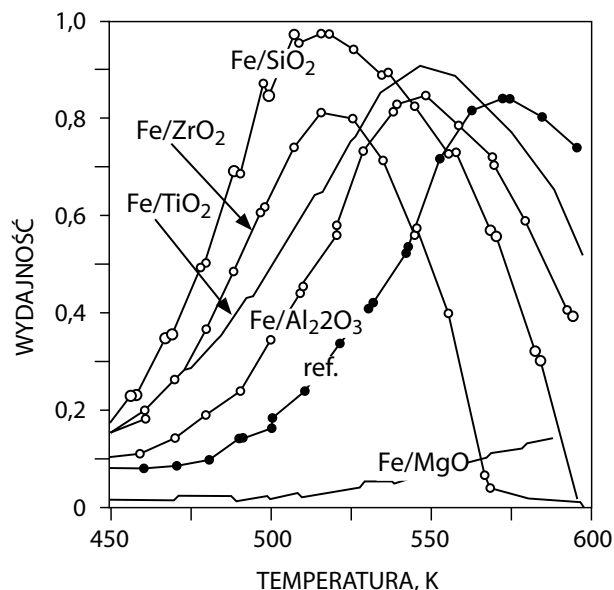
Na wykresie (rys. 8) przedstawiono zależność aktywności katalitycznej w procesie *Superclausa* od temperatury dla katalizatorów zawierających Fe_2O_3 osadzony na różnych nośnikach. Wykazano, że najlepszą wydajność przemiany siarkowodoru posiada katalizator osadzony na krzemionce (SiO_2).

Stosuje się również mieszaninę Fe_2O_3 i Cr_2O_3 . Ten ostatni tlenek ma za zadanie przeciwdziałać dezaktywacji. Katalizatory naniesione są na różne nośniki, głównie $\alpha-Al_2O_3$, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , i nie wykazują wrażliwości na wodę [11,12]. W czasie procesu zachodzi obniżenie aktywności spowodowanej tworzeniem siarczanów np. $Fe_2(SO_4)_3$. Nośniki mogą również ulegać „siarczanowaniu” z wytworzeniem np. $MgSO_4$. Stwierdzono, że bardzo odpornym nośnikiem na dezaktywację związaną z wytworzeniem siarczanów jest krzemionka [12].

Praktyka wykazała, że w omawianych procesach najlepiej stosować katalizatory o kształcie sferycznym o uziarnieniu 3x6 mesh (3,35x6 mm) oraz 5x8 mesh (2,36x4mm) lub w postaci wytłoczek. Obecnie głównymi dostawcami katalizatorów dla tych procesów Clausa są Acreon/Procatalyse, Alcoa, UOP i Porcel. Natomiast w odsiarczaniu gazów odlotowych stosuje się katalizator o składzie 3,5% CoO, 14% MoO_3 i 82% Al_2O_3 w postaci wytłoczek [1/3 cala (1 cal + 2,54 cm)] lub w postaci sferycznej



Rys.7. Schemat procesu *Superclausa 99,5* [3] (I-gaz surowy, II-powietrze, III-para wodna, IV-siarka)



Rys. 8. Aktywność katalizatorów w procesie *Superclausa* w porównaniu do wzorca (ref.) [10]

o rozmiarach takich jak w procesie Clausa. Głównymi dostawcami katalizatorów $CoMo/Al_2O_3$ jest United Catalysts, Shell Criterion i Acreon.

Literatura

[1] J. Koniecznyński, „Oczyszczanie Gazów Odlotowych”. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
 [2] J. Warych, „Oczyszczanie Przemysłowych Gazów Odlotowych”, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1994.
 [3] J. Więckowska, „Katalityczno-Adsorpcyjne Odsiarczanie Gazów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994.
 [4] F. Huiling, L. Yanxu, L. Chunhu, G. Hanxian, X. Kechang, Fuel, **81**, 91 (2002).
 [5] C. F. Claus, British Patent 5958 (1883).
 [6] J. Molenda, Chemia Przemysłowa **3**,28 (2010).
 [7] M. Ziółek, I. Nowak, „Kataliza Heterogeniczna”, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1999, s. 106.
 [8] A. Brito, R. Larraz, R. Arvelo, M. T. Garcia, M. E. Borges, Studies in Surface Science and Catalysis, **130**, 2663 (2000).
 [9] Z. M. George, Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes, (Ed. J.B. Pfeiffer), Advances in Chemistry **139**, American Chemical Society, Washington D.C. 1975, s.75.
 [10] J.A. Lagas, J.Barsboom, P.H. Berben, Petrole Information No. 1647, s.105 (1988).
 [11] L. T. Zhuravlev, Rect. Kinet. Catal. Lett., **50**, 15 (1993).
 [12] R. J. A. M. Terörde, P.J. Van den Brink, L. M. Visser, A. J. van Dillen, Catal. Today, **17**, 217 (1993).

* Prof. Zenon Sarbak, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama, Poznań; sarbak@amu.edu.pl