

DOI: 10.25558/VOSTNII.2022.18.73.009

УДК 628.512

© С.Р. Хайрулин, А.В. Сальников, З.Р. Исмагилов, 2022

**С.Р. ХАЙРУЛИН**

канд. хим. наук,  
старший научный сотрудник  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
РАН, г. Новосибирск  
e-mail: sergk@catalysis.ru

**А.В. САЛЬНИКОВ**

канд. хим. наук,  
научный сотрудник  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
РАН, г. Новосибирск  
e-mail: salnikov@catalysis.ru

**З.Р. ИСМАГИЛОВ**

академик РАН,  
д-р хим. наук, проф.,  
главный научный сотрудник  
Институт углехимии и химического  
материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово  
e-mail: zri@catalysis.ru

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ СЕРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ДО ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ НЕФТЕДОБЫЧИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

*Проведен краткий анализ существующих технических решений по очистке газов от сероводорода. Огромный объем таких выбросов и отсутствие готовых решений для мини газоперерабатывающего завода (мини-ГПЗ) и мини нефтеперерабатывающего завода (мини-НПЗ) определяет актуальность разработки экологически надежных, эффективных и компактных технологий для решения этой проблемы. Приведены основные результаты испытаний технологий и установок, разработанных в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) на основе прямого каталитического окисления сероводорода.*

Ключевые слова: КАТАЛИЗАТОР, СЕРОВОДОРОД, КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ, ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА, ПНГ.

## ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей современной задачей в сфере защиты окружающей среды является развитие новых технологий в области обезвреживания токсичных газовых выбросов от токсичных соединений, в частности сероводорода, образующихся в технологических процессах нефте- и газопереработки. В случае крупных нефте- и газоперерабатывающих комплексов эта проблема решается с использованием известного процесса Клауса с дополнительной очисткой хвостовых газов различными методами.

Отдельного рассмотрения заслуживают мини-НПЗ и ГПЗ или заводы с мощностью по перерабатываемому углеводородному сернистому сырью до 3 млн тонн нефти в год для НПЗ и до 80 млн м<sup>3</sup> газа в год для ГПЗ. Строительство таких предприятий приобрело достаточно массовый характер в странах СНГ, поэтому ставит основной целью локализацию производства высококачественных моторных топлив в регионах, удаленных от крупных центров нефте- и газопереработки. Достаточно низкая мощность таких производств не позволяет создавать полноразмерные установки утилизации сероводорода с использованием метода Клауса, а образующийся в результате процессов первичной переработки сероводород, как правило, сжигается на факеле.

Характерным примером является эксплуатация Шкаповского и Туймазинского газоперерабатывающих заводов, на которых производится первичная аминовая очистка попутных нефтяных газов месторождений Республики Башкортостан. В настоящее время в «кислые» газы с содержанием сероводорода до 60 % сжигаются на факеле, а суммарный выброс токсичных сернистых соединений достигает 5 тысяч тонн в год.

## МИРОВОЙ ОПЫТ УТИЛИЗАЦИИ СЕРОВОДОРОДА

Имеющийся мировой опыт утилизации сероводорода основан главным образом на процессе Клауса. Классическим многотоннажным процессом переработки высококонцентрированных по сероводороду газов яв-

ляется метод Клауса [1–6], который состоит из нескольких ступеней. Сырьевым газом для процесса Клауса служат кислые газы. Термин «кислые газы» применяется для обозначения газов, полученных после процессов сорбционной очистки углеводородного сырья. Как правило, кислые газы, образующиеся в процессе гидроочистки нефтяных фракций, характеризуются существенно более низким дебитом ( $\leq 1000$  нм<sup>3</sup>/час) и высоким содержанием сероводорода, концентрация которого, в зависимости от эффективности установки первичной очистки, обычно превышает величину 90 % по сравнению с кислыми газами, вырабатываемыми на ГПЗ (к примеру, мощность только одной технологической линии на Астраханском ГПЗ составляет свыше 15000 нм<sup>3</sup>/час).

Процесс Клауса включает факельное сжигание сероводорода на первой ступени с последующим взаимодействием H<sub>2</sub>S и диоксида серы в трех последовательных каталитических конверторах. Установки с использованием процесса Клауса являются многостадийными, характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, низкой экологической безопасностью, что связано с наличием в технологической цепи высокотемпературной печи — источника образования токсичных побочных компонентов. Кроме того, основное технологическое оборудование (Forster Wheeler, Petrofac и т. д.) и катализаторы (фирмы Axhens, Kaizer и т. д.) для процесса Клауса завозятся из-за рубежа, что делает такие производства чрезвычайно зависимыми от импорта.

Процессы Клауса эксплуатируются при расходе кислого газа не менее 500 нм<sup>3</sup>/час в заводских условиях. В полевых условиях их применение невозможно в связи с многостадийностью, высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также с низкой экологической безопасностью.

Несмотря на значительный прогресс в области разработки горелочных устройств для сжигания сероводородсодержащих смесей, наиболее оптимальным для устойчивой работы факельной печи процесса Клауса является

содержание сероводорода в исходном кислом газе  $\geq 60$  % об. Достаточно подробно технические приемы для поддержания устойчивой работы печей Клауса рассмотрены в работе [7], где наряду с результатами расчетов, проведенных с использованием метода минимизации энергии Гиббса, приведены экспериментальные данные, которые находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментов. При недостаточной концентрации сероводорода используются следующие приемы: предварительный подогрев исходных газовых потоков — кислого газа и воздуха, использование в качестве окислителя обогащенного кислородом воздуха и подача в факельную печь топливного углеводородного газа.

Необходимо отметить, что использование обогащения кислородом воздуха, для подачи в факельную ступень процесса Клауса реализовано в виде технологии COPE® (The Claus oxygen based process enhancement), разработанной компанией Goar, Allison & Associates, LLC [8]. Технология активно используется на установках получения серы, а ее основным преимуществом является возможность оперативного увеличения мощности процесса Клауса без существенных капитальных затрат.

Модификацией классического процесса Клауса является процесс PROCLaus [9–12]. В предложенной концепции первая и вторая стадии являются стандартными: сжигание сероводорода кислого газа в факельной печи с дальнейшей каталитической конверсией смеси сероводорода и диоксида серы в первом последовательном реакторе. Главной отличительной особенностью процесса PROCLaus является использование во втором реакторе специально разработанного катализатора восстановления диоксида серы содержащего оксиды Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Mn, Se, Cu и Zn, в присутствии которого в интервале температур  $200 \div 380$  °C происходит практически полная конверсия диоксида серы в элементарную серу, дополнительными восстановительными агентами помимо сероводорода являются продукты побочных реакций, протекающей в высокотемпературной печи Кла-

уса — CO и H<sub>2</sub>.

В дальнейшем из газового потока, содержащего в качестве основного реагента сероводород, выделяется сера и после предварительного подогрева направляется в реактор прямого каталитического окисления сероводорода, заполненный Ni-Activity катализатором [13]. Ni-Activity катализатор представляет собой модификацию разработанного ранее в Азербайджанском институте нефти и химии катализатора марки KC-1, и содержит в качестве основных компонентов оксиды железа, цинка и хрома.

Еще одной модификацией процесса Клауса, реализованной в промышленном масштабе, является процесс EUROCLAUS с использованием ранее предложенной компанией WorleyParsons концепции каталитического восстановления SO<sub>2</sub> с последующим окислением сероводорода в элементарную серу. В процессе EUROCLAUS используется дополнительный слой катализатора восстановления, загружаемый в каталитический конвертор Клауса [14].

Главным отличительным признаком модификации технологии Клауса известной как процесс Superclaus является субстехиометрическая подача воздуха на факельную ступень. Такой технологический прием приводит к тому, что реакционная смесь после второго каталитического конвертора содержит преимущественно сероводород в концентрации  $0,8 \div 3,0$  % об. и следовые количества диоксида серы. Такая смесь поступает третий последовательный реактор, заполненный катализатором прямого каталитического окисления сероводорода [15–16].

Согласно данным компании JACOBS COMPRIMO — лицензиата технологии [17], с начала первой опытно-промышленной демонстрации процесса в 1988 году в настоящее время во всем мире эксплуатируются или строятся свыше 190 установок с использованием процесса SUPERCLAUS® суммарной мощностью до 1200 тонн серы в день.

По данным авторов [18], катализатор обеспечивает выход серы в третьем конверторе на уровне 85 %, общий выход серы со-

ставляет 99,0–99,5 %. Следует отметить, что зарубежный промышленный опыт показывает несоответствие реальных и ожидаемых результатов. Так, в процессе SUPERCLAUS®, на стадии селективного окисления сероводорода в промышленных условиях, выход серы не превышает 80–83 %, а реально достигаемая общая степень извлечения серы на промышленных установках SUPERCLAUS® составляет 98,0–98,6 % [19], вместо декларируемых 99–99,5 %. Тем не менее, выход серы на уровне ~ 85 % на стадии селективного окисления сероводорода при очистке хвостовых газов процесса Клауса принят за лучший современный технический уровень с использованием технологий прямого гетерогенно-каталитического окисления сероводорода.

Предпринимались исследовательские попытки оптимизации процесса Клауса (в его каталитической части), для чего предлагалось проведение реакции взаимодействия диоксида серы и сероводорода в псевдооживленном слое катализатора [20]. Исследования проводились в цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 0,1 м и высотой 0,86 м. Показано, что наблюдаемая конверсия сернистых соединений составляла в начальный период ~ 96 % и уменьшалась при увеличении отложений серы до 60 % в течение 16 суток непрерывной эксплуатации. Разрабатываемый способ можно скорее рассматривать как альтернативу известным процессам очистки хвостовых газов, основанных на конденсации серы (CVA, Sulfreen), с последующей регенерацией каталитического материала, а не принципиально новый процесс для замены каталитических ступеней Клауса.

### ПРОЦЕСС ПРЯМОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН

Установка утилизации сероводорода кислых газов аминовой очистки попутного нефтяного газа (ПНГ).

Использование попутных нефтяных газов жестко регламентируется постановлением

Правительства РФ от 08.11.2012 № 1148 (ред. от 17.12.2016 г.) «Об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа» (вместе с «Положением об особенностях исчисления платы за негативное воздействие на окружающую среду при выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, образующихся при сжигании на факельных установках и (или) рассеивании попутного нефтяного газа»). Наряду с этим ПНГ является существенным источником для получения пропан-бутановой фракции для предприятий нефтехимии РФ, которые испытывают серьезный дефицит в такого рода сырье. Для решения проблемы первичной очистки в местах сбора попутного нефтяного газа создаются сорбционные установки аминовой очистки с выделением сероводорода, а углеводородные компоненты транспортируются к местам дальнейшей переработки. Однако, в этом случае проблема решается лишь частично, т. к. выделенный сероводород сжигается на факеле.

Типичными примерами реализации такого подхода являются Бавлинский газовый цех ПАО «Татнефть», Шкаповский и Туймазинский ГПЗ ПАО АНК «Башнефть».

В 2011 году для утилизации сероводорода кислых газов аминовой очистки ПНГ Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами ПАО «Татнефть» и АО «ВНИИУС» была создана и пущена в эксплуатацию промышленная установка с псевдооживленным слоем катализатора.

Основные итоги эксплуатации промышленной установки в Бавлинском газовом цехе приведены ниже.

1. Произведено 1 200 млн м<sup>3</sup> очищенного газа для поставки потребителям.
2. 9000 тонн сероводорода переработано в элементарную серу (рис. 1).
3. Предотвращен выброс в атмосферу около 20 000 тонн диоксида серы и серной кислоты (250 железнодорожных цистерн).

С 2002 года в Российской Федерации дей-



Рис. 1. Промышленная установка в Бавлинском газовом цехе. Установка очистки газов отдувки высокосернистой нефти

ствуют жесткие ограничения по содержанию сероводорода в нефти для трубопроводного транспорта. При этом массовая доля сероводорода лимитируется величиной в пределах 20–100 ppm (ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия, МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. ГОСТ 31378-2009. Нефть. Общие технические условия). При очистке 200 тонн нефти в час образуется до 0,1 тонны сероводорода в час или в годовом исчислении — 800 тонн  $H_2S$ . Данное направление тем более актуально в связи с переходом в ближайшее время (2019–2020 гг.) на нормы, определяемые Техническим Регламентом Евразийского Экономического Союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 045/2017), лимитирующим содержание сероводорода величиной 20 ppm.

Для нефтей месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Нурлат-

ское, Азнакаевское, Кичуйское) где содержание сероводорода составляет до 600 ppm, применяется процесс отдувки сероводорода очищенным газом свободным от  $H_2S$  газовым потоком (магистральный природный газ) [21–24].

В этом случае образуется обогащенный сероводородом углеводородный поток, который направляется на аминовую очистку, а концентрированный сероводород должен быть утилизирован максимально рациональным способом.

Для решения этой проблемы Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами ООО УК «ШЕШМАОЙЛ» и АО «ВНИИ-УС» была создана промышленная установка (табл. 1). Установка запланирована к вводу в постоянную промышленную эксплуатацию в 2018 году.

Установка прямого окисления сероводоро-

Таблица 1

Основные параметры установки утилизации сероводорода газов отдувки высокосернистой нефти для ООО УК «ШЕШМАОЙЛ»

№	Наименование параметра	Значение
1	Дебит кислого газа после установки аминовой очистки на блок прямого окисления, $nm^3/час$	До 110
2	Концентрация $H_2S$ в кислом газе, об. %,	75–90

№	Наименование параметра	Значение
3	Диаметр реактора кипящим слоем, м	0,52
4	Загрузка катализатора, кг	185
5	Выход серы, т/час	0,13

да в составе попутных нефтяных газов. Другим направлением использования сернистых ПНГ является использование маломощных потоков мощностью до 1000 нм<sup>3</sup>/час. Такие потоки, с одной стороны, являются источником экологического загрязнения, а с другой могут быть использованы при наличии компактного способа очистки для автономной генерации тепловой и электрической энергии для путевых нагревателей, питания газотурбинных установок и т. д.

В 2016 году на установке подготовки неф-

ти при ДНС 3010 компании АО «СМП-Нефтегаз» Институтом катализа СО РАН совместно со специалистами АО «ТатНИИнефтемаш» и АО «ВНИИУС» была создана промышленная установка для селективного удаления сероводорода непосредственно в составе ПНГ [25] (рис. 2). Установка прошла полный цикл промышленных испытаний и готова для штатной эксплуатации.

Описанные базовые технологии, в кото-



Рис. 2. Промышленная установка очистки ПНГ прямым каталитическим окислением ДНС-3010. АО «СМП-Нефтегаз»

рых используются специализированные катализаторы на основе оксидов металлов, продемонстрировали свою высокую эффективность в условиях промышленной эксплуатации. На основе накопленного метода была

разработана каталитическая установка утилизации кислого газа для ООО «НОВАТЭК-УСТЬ-ЛУГА» (КУУКГ).

Комплектная установка утилизации серо-

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА УТИЛИЗАЦИИ КИСЛОГО ГАЗА ДЛЯ ООО «НОВАТЭК–УСТЬ-ЛУГА»

Основные характеристики установки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные технологические параметры КУУКГ

№	Наименование параметра	Значение
1	Дебит кислого газа на КУУКГ $\text{м}^3/\text{час}$	170
2	Концентрация $\text{H}_2\text{S}$ в кислом газе, об. %, до	38
3	Расход воздуха на Э-531 (P-531), $\text{м}^3/\text{час}$ , до	153
4	Рабочая температура в реакторе прямого окисления P-531, °C	280–320
5	Диаметр реактора с псевдоожиженным слоем катализатора P-531, м (справочно, в «чистоте»)	0,39
6	Диаметр реактора с псевдоожиженным слоем катализатора P-531, м (справочно, с учетом размещения ТВЭЛов)	0,51
7	Высота реактора P-531, м (справочно)	5
8	Загрузка катализатора в реактор P-531, кг (справочно)	140
9	Выход серы, кг/час, до	90

водородного и сероводородсодержащего газов (КУУКГ) осуществляет очистку кислых газов (кислыми газами считается смесь сероводородного газа, аминовой очистки и сероводородсодержащего газа отпарки кислой воды).

Блок-схема и функциональная схема КУУКГ представлены на рис. 3 и 4. На первой стадии процесса переработки в реакто-

ре P-531 (рис. 3) проводится процесс прямого окисления сероводорода. Реактор прямого окисления сероводорода (P-531) представляет собой цилиндрический аппарат, в нижней части которого расположена газораспределительная решетка, на которой размещается гранулированный сферический катализатор. В слое катализатора расположен теплообмен-

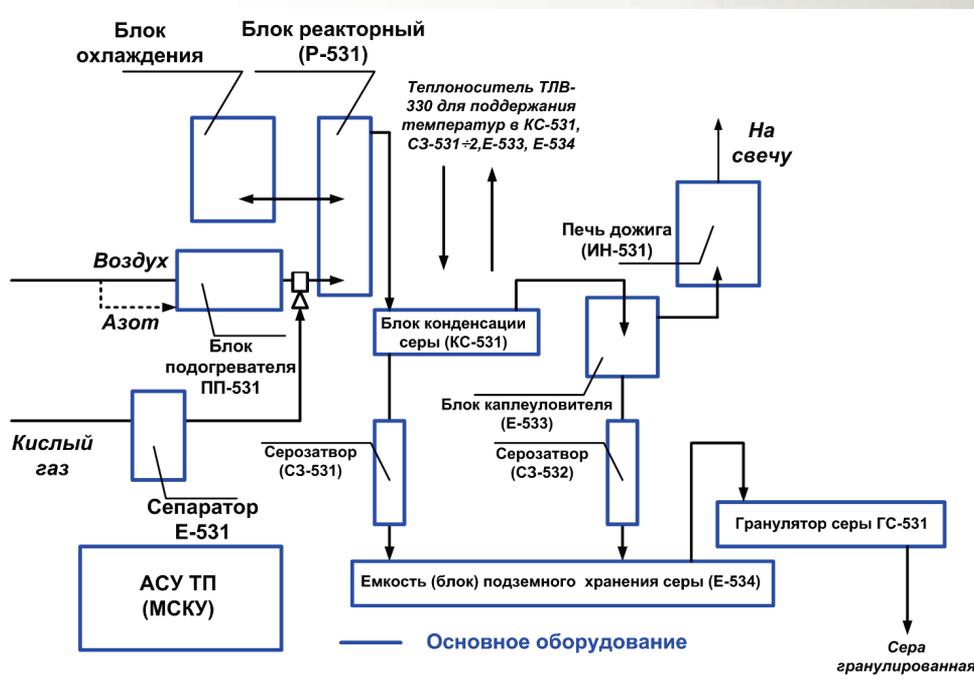


Рис. 3. Блок-схема комплектной установки утилизации сероводородного и сероводородсодержащего газов

ник для отвода тепла экзотермической реакции окисления сероводорода (1). Габариты рабочей зоны реактора выбираются так, чтобы обеспечить режим устойчивого псевдооживления гранул катализатора при заданном расходе газовой смеси.

Кислый газ очистки газов раствором МДЭА и от отпарки кислой воды процесса гидрокрекинга малосернистого сырья после сепаратора поступает в технологический (ре-

акторный) блок, включающий реактор Р-531, эжектор Э-531, регулирующие устройства. Предварительно перед подачей кислого газа в реактор, слой катализатора в реакторе необходимо прогреть до 220–250 °С в потоке воздуха, подаваемого из азотно-компрессорной станции. Предварительный подогрев проводится в блоке нагрева ПП-531, включающего электронагреватель ПП-531, фильтры, обратные клапаны, измерители расхода, краны.

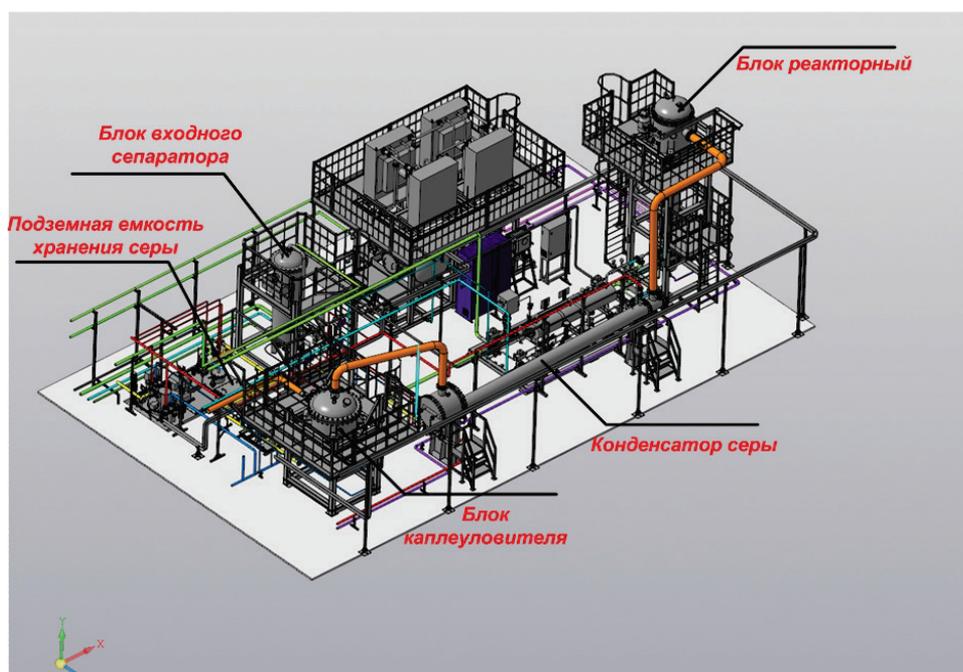


Рис. 4. Функциональная 3-D модель установки утилизации сероводорода для ООО «Новатэк-Усть-Луга»

После прогрева слоя катализатора до «стартовой» температуры 220 ÷ 250 °С, открываются дозирующие и регулирующие устройства линии подачи кислого газа. Одновременно задействуется блок охлаждения, включающий емкость хладагента Е-532, насосы Н-531, Н-532, обратные клапаны, аппарат воздушного охлаждения. Открываются дозирующие и регулирующие устройства на линии подачи хладагента, и в теплообменник реактора Р-531 насосом Н-531 подается хладагент ТЛВ-330. Нагреватель ПП-531 автоматически отключается.

Расход воздуха, необходимый по стехиометрии целевой реакции прямого окисления сероводорода в элементарную серу автоматически рассчитывается системой АСУ ТП (ав-

томатизированная система управления технологическим процессом). Автоматический расчет проводится на основании аналоговых сигналов датчиков. Смешение и гомогенизация газовых потоков кислого газа и воздуха происходит в эжекторе Э-531.

В реакторе Р-531 при контакте газовой смеси с гранулами катализатора при температурах 280 ÷ 320 °С происходит реакция селективного окисления сероводорода.

Нагретый в теплообменнике реактора хладагент поступает в аппарат воздушного охлаждения АВО-1, где его температура понижается, а охлажденный хладагент поступает в емкость Е-531, откуда насосом Н-531 (блок охлаждения) подается в теплообменник реактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В., Батуев Р.А., Теряева Т.Н., Трясунов Б.Г., Гарифуллин Р.Г., Филимонов С.Н., Сальников А.В., Исмагилов З.Р. Методы очистки коксового газа от сероводорода. Процессы утилизации  $H_2S$ . Окислительные процессы. (Обзор). Часть 2 // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 4. С. 60–78.
2. Агаев Г.А., Черномырдин В.С. Технический прогресс в области очистки природного газа от сероводорода окислительными методами // Обз. инф. Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. ВНИИЭГазпром. 1980.
3. Catalyst and the Claus process // Sulphur. 1984. No. 175. P. 34–41.
4. Abdel-Samea Abdel-Fattah, Seif-Eddeen K. Fateen, Tarek M. Moustafa, Mai M.K. Fouad Three-dimensional CFD simulation of industrial Claus reactors // Chemical Engineering Research and Design. 2016. V. 112. P. 78–87.
5. Amer Mehmood, Hanan Alhasani, Nahla Alamoodi, Yasser F. AlWahedi, Salisu Ibrahim, Abhijeet Raj An evaluation of kinetic models for the simulation of Claus reaction furnaces in sulfur recovery units under different feed conditions // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. V. 74. P. 103–106.
6. Yang Yang, Xiao Feng, Qiao Zhang Process design and simulation of a novel wet Claus desulfurization technology // Proceedings of the 13th International Symposium on Process Systems Engineering. PSE 2018, July 1-5. San Diego, California, USA. 2018. P. 1411–1416.
7. Zare Nezhad B., Hosseinpour N. Evaluation of different alternatives for increasing the reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculations // Applied Thermal Engineering. 2008. V. 28. P. 738–744.
8. Boris M. Khudenko, Gregory M. Gitman and Thomas E. P. Wechsler Oxygen Based Claus Process for Recovery of Sulfur from  $H_2S$  Gases // Journal of Environmental Engineering. 1993. V. 119.
9. Patent United States 9023309B1. Process for direct reduction of sulfur compounds to elemental sulfur in combination with the Claus process // Kam-Wang Vincent Kwong. Apr. 10, 2001; filed Sep. 21, 1998.
10. Mahin Rameshni, P.E., Robin Street. PROClous: The New Standard for Claus Performance. Sulfur Recovery Symposium Brimstone Engineering Services, Inc. Canmore, Alberta April 30th – May 4th. 2001.
11. Patent United States 5,494,879. Catalyst for the reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur / Yun Jin; Qiquan Yu, Shih-Ger Chang. Feb. 27, 1996; filed Feb. 26, 1993.
12. Patent United States 6,297,189 B1. Sulfide catalysts for reducing  $SO_2$  to elemental sulfur / Yun Jin; Qiquan Yu, Shih-Ger Chang. Oct. 2, 2001; filed Jan. 14, 1998.
13. Patent United States 5603913. Catalysts and process for selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur / Alkhazov, Tofik G. O., Meissner III, Roland E. Publication Date: 02/18/1997; Filing Date: 05/17/1995.
14. Patent United States 6,800,261 B1. Process for the removal of sulphur compounds from gases / Johannes Borsboom, Petrus Franciscus Maria Theresia van Nisselrooij. Oct. 5, 2004; filed Sep. 29, 2000.
15. Patent United States 4,988,494. Process for recovering sulfur from sulfur-containing gases / Jan A. Lagas, Johannes Borsboom, Pieter H. Berben, John W. Geus. January 29, 1991; filed April 13, 1987.
16. Patent United States 6,919,296 B2. Catalyst for the selective oxidation of sulfur compounds

to elemental sulfur / John Wilhelm Geus, Robert Johan Andreas Maria Terorde. Jul. 19,2005; filed Jan. 17, 2001.

17. [http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20\\_Learn\\_About\\_Us/25\\_Products/253\\_Comprimo\\_Sulfur\\_Solutions/Technologies/Handout%20Jacobs%20CSS%20-%20SUPERCLAUS%20Process.pdf](http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20_Learn_About_Us/25_Products/253_Comprimo_Sulfur_Solutions/Technologies/Handout%20Jacobs%20CSS%20-%20SUPERCLAUS%20Process.pdf)

18. Borsboom J.A., Lagas J.A., Berben P.H. The Superclaus Process Increases Sulfur Recovery // Presented at AICHEMA-88. June 5–11, 1988.

19. van Nisselrooy P.F.M.T., Lagas J.A. Emission by the Use of a Selective Oxidation Catalyst // Catalysis Today. 1993. V. 16. P. 263.

20. Beshler E.M., Meisen A. Low-temperature fluidized bed Claus reactor performance // Chemical Engineering Science. 1990. V. 45. P. 3035–3045.

21. Мазгаров А.М. Жидкофазное окисление меркаптанов и сероводорода с металлофталоцианиновыми катализаторами и разработка процессов обессеривания углеводородного сырья: дис. на соиск. учен. степ. докт. тех. наук.: 05.00.00 / Мазгаров Ахмет Мазгарович. Казань, 1984. 160 с.

22. Патент 2412740 Российская Федерация, МПК В01D 19/00, С10G 29/00. Установка подготовки сероводородсодержащей нефти / Шаталов А.Н., Сахабутдинов Р.З. Гарифуллин Р.М.; патентообладатель: ОАО «Татнефть» — заявл. 18.09.2009; опублик. 27.02.2011. Бюл. № 6.

23. Теляшев Г.Р., Теляшева М.Р., Теляшев Г.Г., Арсланов Ф.А. Технология очистки сероводород- и меркаптансодержащей нефти // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 1–7.

24. Патент 2177494 Российская Федерация, МПК С10G 27/06, С10G 27/10(2006.01), С10G 27/12. Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф.; патентообладатель: Государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» — заявл. 19.09.2000; опублик. 27.12.2001. Бюл. № 36.

25. Хайрулин С.Р., Филиппов А.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода для очистки попутных нефтяных газов // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 6. С. 589–597.

---

**DOI: 10.25558/VOSTNII.2022.18.73.009**

**UDC 628.512**

**© S.R. Khairullin, A.V. Salnikov, Z.R. Ismagilov, 2022**

**S.R. KHAIRULLIN**

Candidate of Chemical Sciences,

Senior Researcher

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

e-mail: sergk@catalysis.ru

**A.V. SALNIKOV**

Candidate of Chemical Sciences,

Researcher

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

e-mail: salnikov@catalysis.ru

**Z.R. ISMAGILOV**

Academician of the Russian Academy of Sciences,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Chief Scientific Officer  
Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials  
Science, Federal Research Center for Coal and Coal  
Chemistry SB RAS, Kemerovo  
e-mail: zri@catalysis.ru

**DEVELOPMENT OF SULPHUR TREATMENT TECHNOLOGIES BASED ON SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF HYDROGEN SULPHIDE TO ELEMENTAL SULPHUR FOR ENVIRONMENTALLY SAFE OIL PRODUCTION AND REFINING**

*A brief analysis of the existing technical solutions for the purification of gases from hydrogen sulfide was carried out. The huge volume of such emissions and the lack of ready-made solutions for a mini-gas processing plant (mini-GPP) and a mini-refinery (mini-refinery) determines the relevance of developing environmentally reliable, efficient and compact technologies to solve this problem. The main results of tests of technologies and plants developed at the Institute of Catalysis of the SB RAS (Novosibirsk) on the basis of direct catalytic oxidation of hydrogen sulfide are given.*

Keywords: CATALYST, HYDROGEN SULFIDE, CATALYTIC OXIDATION, DIRECT OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE, APG.

**REFERENCES**

1. Khairulin S.R., Kuznetsov V.V., Batuev R.A., Teryaeva T.N., Tryasunov B.G., Garifullin R.G., Filimonov S.N., Salnikov A.V., Ismagilov Z.R. Methods of purification of coke oven gas from hydrogen sulfide. H<sub>2</sub>S recycling processes. Oxidative processes. (Review). Part 2 // Alternative energy and ecology [Alternativnaya energetika i ekologiya]. 2014. No. 4. P. 60–78. [In Russ.].
2. Agaev G.A., Chernomyrdin V.S. Technical progress in the field of purification of natural gas from hydrogen sulfide by oxidizing methods // Review of information. Ser.: Preparation and processing of gas and gas condensate. VNIIEgazprom. 1980. [In Russ.].
3. Catalyst and the Claus process // Sulphur. 1984. No. 175. P. 34–41.
4. Abdel-Samea Abdel-Fattah, Seif-Eddeen K. Fateen, Tarek M. Moustafa, Mai M.K. Fouad Three-dimensional CFD simulation of industrial Claus reactors // Chemical Engineering Research and Design. 2016. V. 112. P. 78–87.
5. Amer Mehmood, Hanan Alhasani, Nahla Alamoodi, Yasser F. AlWahedi, Salisu Ibrahim, Abhijeet Raj An evaluation of kinetic models for the simulation of Claus reaction furnaces in sulfur recovery units under different feed conditions // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. V. 74. P. 103–106.
6. Yang Yang, Xiao Feng, Qiao Zhang Process design and simulation of a novel wet Claus desulfurization technology // Proceedings of the 13th International Symposium on Process Systems Engineering. PSE 2018, July 1-5. San Diego, California, USA. 2018. P. 1411–1416.
7. Zare Nezhad B., Hosseinpour N. Evaluation of different alternatives for increasing the reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculations // Applied Thermal Engineering. 2008. V. 28. P. 738–744.
8. Boris M. Khudenko, Gregory M. Gitman and Thomas E. P. Wechsler Oxygen Based Claus Process for Recovery of Sulfur from H<sub>2</sub>S Gases // Journal of Environmental Engineering. 1993. V. 119.
9. Patent United States 9023309B1. Process for direct reduction of sulfur compounds to elemental sulfur in combination with the Claus process // Kam-Wang Vincent Kwong. Apr. 10, 2001; filed Sep. 21, 1998.
10. Mahin Rameshni, P.E., Robin Street. PROClaus: The New Standard for Claus Performance.

Sulfur Recovery Symposium Brimstone Engineering Services, Inc. Canmore, Alberta April 30th – May 4th. 2001.

11. Patent United States 5,494,879. Catalyst for the reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur / Yun Jin; Qiquan Yu, Shih-Ger Chang. Feb. 27, 1996; filed Feb. 26, 1993.

12. Patent United States 6,297,189 B1. Sulfide catalysts for reducing SO<sub>2</sub> to elemental sulfur / Yun Jin; Qiquan Yu, Shih-Ger Chang. Oct. 2, 2001; filed Jan. 14, 1998.

13. Patent United States 5603913. Catalysts and process for selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur / Alkhazov, Tofik G. O., Meissner III, Roland E. Publication Date: 02/18/1997; Filing Date: 05/17/1995.

14. Patent United States 6,800,261 B1. Process for the removal of sulphur compounds from gases / Johannes Borsboom, Petrus Franciscus Maria Theresia van Nisselrooij. Oct. 5, 2004; filed Sep. 29, 2000.

15. Patent United States 4,988,494. Process for recovering sulfur from sulfur-containing gases / Jan A. Lagas, Johannes Borsboom, Pieter H. Berben, John W. Geus. January 29, 1991; filed April 13, 1987.

16. Patent United States 6,919,296 B2. Catalyst for the selective oxidation of sulfur compounds to elemental sulfur / John Wilhelm Geus, Robert Johan Andreas Maria Terorde. Jul. 19, 2005; filed Jan. 17, 2001.

17. [http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20\\_Learn\\_About\\_Us/25\\_Products/253\\_Comprimo\\_Sulfur\\_Solutions/Technologies/Handout%20Jacobs%20CSS%20-%20SUPERCLAUS%20Process.pdf](http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20_Learn_About_Us/25_Products/253_Comprimo_Sulfur_Solutions/Technologies/Handout%20Jacobs%20CSS%20-%20SUPERCLAUS%20Process.pdf)

18. Borsboom J.A., Lagas J.A., Berben P.H. The Superclaus Process Increases Sulfur Recovery // Presented at AICHEMA-88. June 5–11, 1988.

19. van Nisselrooy P.F.M.T., Lagas J.A. Emission by the Use of a Selective Oxidation Catalyst // Catalysis Today. 1993. V. 16. P. 263.

20. Beshler E.M., Meisen A. Low-temperature fluidized bed Claus reactor performance // Chemical Engineering Science. 1990. V. 45. P. 3035–3045.

21. Mazgarov A.M. Liquid-phase oxidation of mercaptans and hydrogen sulfide with metalphthalocyanine catalysts and development of desulfurization processes of hydrocarbon raw materials: dissertation for the degree of Doctor of Engineering Sciences.: 05.00.00 / Mazgarov Akhmet Mazgarovich. Kazan, 1984. 160 p. [In Russ.].

22. Patent 2412740 Russian Federation, IPC B01D 19/00, C10G 29/00. Installation for the preparation of hydrogen sulfide-containing oil / Shatalov A.N., Sahabutdinov R.Z. Garifullin R.M.; patent holder: JSC «Tatneft» — application 18.09.2009; publ. 27.02.2011. Bulletin No. 6. [In Russ.].

23. Telyashev G.R., Telyasheva M.R., Telyashev G.G., Arslanov F.A. Technology of purification of hydrogen sulfide and mercaptan-containing oil // Oil and gas business [Neftegazovoe delo]. 2010. No. 1. P. 1–7. [In Russ.].

24. Patent 2177494 Russian Federation, IPC C10G 27/06, C10G27/10(2006.01), C10G 27/12. Method of purification of oil and gas condensate from hydrogen sulfide and mercaptans / Shakirov F.G., Mazgarov A.M., Vildanov A.F.; patent holder: State Unitary Enterprise «All-Russian Research Institute of Hydrocarbon Raw Materials» — application 19.09.2000; publ. 27.12.2001. Bulletin No. 36. [In Russ.].

25. Khairullin S.R., Filippov A.G., Mazgarov A.M., Vildanov A.F. Direct heterogeneous-catalytic oxidation of hydrogen sulfide for purification of associated petroleum gases // Chemistry in the interests of sustainable development [Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya]. 2017. Vol. 25. No. 6. P. 589–597. [In Russ.].