

## СЖИГАНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

© Ю. В. Дубинин, Н. А. Языков, А. Д. Симонов, С. И. Решетников, В. А. Яковлев

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,  
Новосибирск  
E-mail: dubinin@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 28 августа 2018 г.

После доработки 25 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

*Приведены результаты исследования процесса сжигания жидких топлив, содержащих серу, в неизотермическом кипящем слое промышленного катализатора ЦКЗ-1 на примере сернистой и тяжелой высокосернистой нефти. Определен оптимальный («ниспадающий») профиль температуры в слое, который характеризуется снижением температуры с 700 до 500°C по ходу движения газовой смеси. На основе математического моделирования из описания экспериментальных данных по изменению концентрации серы на выходе из слоя адсорбента (кальцита) при различной его загрузке рассчитана удельная емкость адсорбента, которая составила  $(14.2-15.9) \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Показано, что потенциальная емкость кальцита в кипящем слое на порядок выше емкости кальцита в неподвижном слое.*

Ключевые слова: каталитическое сжигание; кипящий слой; серосодержащие жидкие топлива; оксиды серы; кальцит; моделирование

DOI: 10.1134/S0044461819050104

Технология каталитического сжигания топлив в кипящем слое [1] основана на сочетании четырех принципов: применение катализаторов полного окисления; использование кипящего слоя частиц катализатора; сжигание смесей топлива и воздуха, близких к стехиометрии; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора. Присутствие в реакторе катализатора глубокого окисления снижает температуру сжигания органического топлива с 1200–1600 до 400–700°C, обеспечивая при этом высокие скорости окисления и полное сгорание топливно-воздушных смесей. Каталитическое сжигание принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как топливо, находящееся в газовой фазе, окисляется на поверхности твердых катализаторов без образования пламени.

Одной из проблем, связанных с сжиганием различных топлив, является образование оксидов серы — опасных загрязнителей окружающей среды. Однако в случае сжигания углей (в состав золы которых входят такие вещества, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  [2]) эта проблема может

нивелироваться за счет связывания образующихся оксидов серы оксидами металлов.

Кроме того, известно, что некоторые компоненты золы уноса, содержащие 30–92% оксида железа в различных формах, могут проявлять каталитическую активность в окислительных процессах [3–6]. Поэтому можно ожидать частичного окисления  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  с последующим взаимодействием с оксидами [7–9] при сжигании угля в кипящем слое. В работе [10] показано, что при сжигании углей в кипящем слое зола с высоким содержанием  $\text{CaO}$  обеспечивает степень связывания оксидов серы при  $\text{Ca/S} = 2$  на уровне 80%, и увеличение отношения  $\text{Ca/S}$  приводит к увеличению степени связывания оксидов серы.

Таким образом, в процессе горения высокозольных углей с высоким содержанием  $\text{CaO}$  в кипящем слое катализатора образуется  $\text{SO}_2$  и частично  $\text{SO}_3$ , при этом происходит дополнительно окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на катализаторе с последующим связыванием оксидов серы с минеральной частью углей.

Содержание золы в жидких топливах, таких как нефть, составляет не более десятых долей процента

[11]. В связи с этим для эффективного улавливания оксидов серы необходимо дополнительное введение в реакционную среду щелочных добавок. Для этих целей могут быть использованы, например, кальцит, доломит, монтмориллонит, оксид кальция [12–16], которые широко используются для удаления оксидов серы, в том числе из отходящих газов при сжигании как твердых, так и жидких топлив.

Наиболее широкое применение для связывания  $\text{SO}_2$ , например, при сжигании топлив в кипящем слое инертного материала (песка) получил кальцит [12]. При окислении топлив соединения серы окисляются до  $\text{SO}_2$ . В присутствии кальцита происходит поглощение оксидов серы.

В рассматриваемом нами случае физическая картина процесса в отличие от сжигания топлив в кипящем слое инертного материала принципиально иная: в реакторе с кипящим слоем катализатора протекает процесс каталитического сжигания жидких топлив, содержащих серу, с образованием  $\text{SO}_2$  и его доокислением до  $\text{SO}_3$  [12]. Соответственно дополнительно происходит образование сульфата кальция за счет прямого взаимодействия кальцита с  $\text{SO}_3$ .

Целью данной работы являлось исследование процесса сжигания жидких топлив, содержащих серу, в реакторе с неизотермическим кипящим слоем промышленного катализатора глубокого окисления и в присутствии кальцита, а также оптимизация профиля температуры в слое.

### Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали сернистую нефть (СН) и высокосернистую тяжелую нефть (ТН). Содержание серы в нефтях определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (ГОСТ Р 51947–2002, ASTM D-4294–98). Элементный состав нефти определяли на приборе CHNS элементный анализатор VARIO EL CUBE производства фирмы Elementar Analysensysteme GmbH, Germany. Основные характеристики нефтей приведены в табл. 1.

Сжигание нефти проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Установка состоит из емкости с жидким топливом, из которой при помощи насоса топливо через боковое отверстие в нижней части, продуваемое воздухом, подается в реактор с кипящим слоем диаметром 40 мм. Также снизу в реактор подается нагретый до  $500^\circ\text{C}$  с помощью воздухонагревателя воздух. Воздух нагревается для предварительного подогрева реактора и выхода на режим. По мере увеличения расхода нефти температура подогрева входящего в реактор воздуха уменьшается вплоть до полного отключения нагрева при достижении автотермического режима горения топлива. Расход воздуха контролируется при помощи ротаметров. Реактор также оснащен узлом подачи из бункера твердого связующего серы при помощи шнекового дозатора. После реактора зола и частицы связующего отделяются от отходящих газов в циклоне и попадают в емкость для сбора твердых частиц. Сжигание жидких топлив проводили в слое алюмомеднохромового катализатора ЩКЗ-1 (ООО «Щелковский катализаторный завод», ТУ 2171-005-51444844–01), представляющего собой сферические частицы с размером гранул 1.5–2.0 мм. Доля активного компонента в катализаторе — 10% (6.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 3.5%  $\text{CuO}$ ). Удельная поверхность катализатора составляет  $115 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Загрузка катализатора —  $700 \text{ см}^3$ . Медно-хромовые системы широко используются в качестве катализаторов глубокого окисления, кроме того, они достаточно устойчивы к отравлению оксидами серы [17].

Эксперименты по сжиганию жидких топлив проводили в изотермическом и неизотермическом режимах по высоте слоя при температуре сжигания  $700^\circ\text{C}$ . Неизотермический профиль температур в реакторе создавали за счет погруженного в слой катализатора теплообменника. Высота кипящего слоя составляла 950 мм, зона сжигания топлива, в которой поддерживали температуру  $700^\circ\text{C}$ , 600 мм. Расход воздуха составлял  $2.6\text{--}2.9 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ , расход нефти —  $150\text{--}350 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

В качестве связующего для оксидов серы использовали кальцит (ТУ 8294-003-55768952–05), более

Таблица 1  
Основные характеристики использованных нефтей

Нефть	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ( $20^\circ\text{C}$ )	C	H	O	N	S
		мас%				
Сернистая нефть	0.840	84.60	12.58	0.65	1.51	0.66
Высокосернистая тяжелая нефть	0.872	84.72	12.53	0.16	0.29	2.30

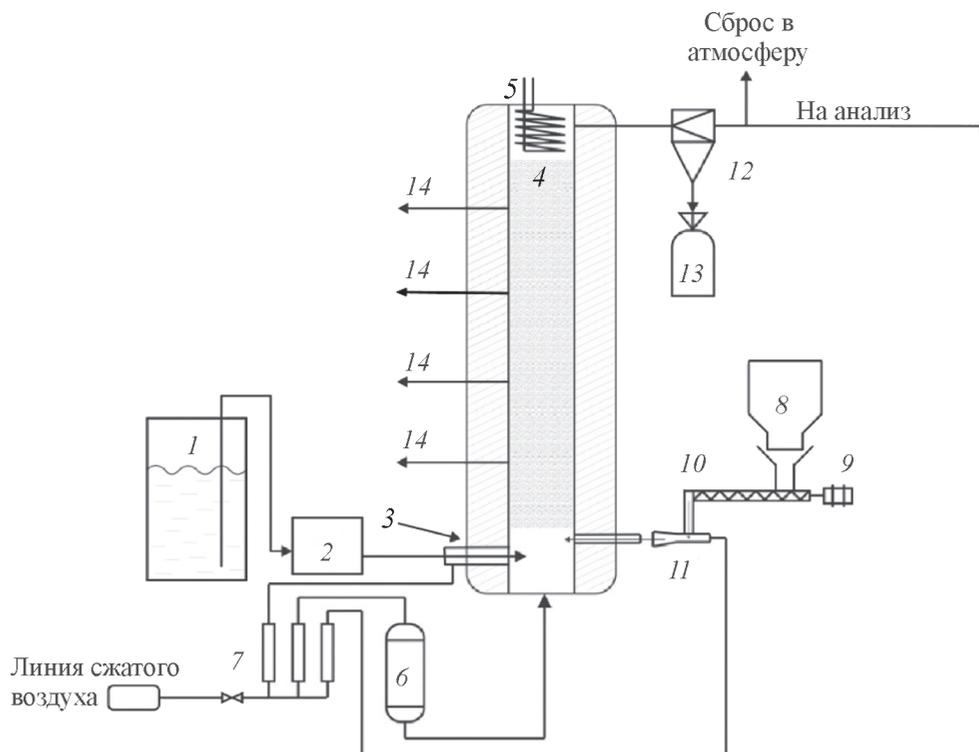


Рис. 1. Схема установки по сжиганию жидких топлив в кипящем слое катализатора.

1 — емкость с нефтью, 2 — насос, 3 — форсунка, 4 — реактор, 5 — теплообменник, 6 — воздухонагреватель, 7 — ротаметры, 8 — бункер для связующего соединений серы, 9 — привод дозатора, 10 — шнековый дозатор, 11 — эжектор, 12 — циклон, 13 — емкость для сбора твердых частиц, 14 — пробоотборники.

чем на 90% состоящий из CaO. Насыпная плотность исходного кальцита составляла  $1.37 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , удельная площадь поверхности кальцита (БЭТ) —  $0.06 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , объем пор —  $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , средний диаметр пор — 52.3 нм. Для работы использовали фракцию 0.2–0.25 мм.

Отношение Ca/S изменяли за счет изменения расхода жидких топлив и расхода кальцита. Эксперименты проводили при следующих начальных концентрациях  $\text{SO}_2$ : 616 (СН), 720 (ТН), 900 (ТН), 1450 ppm (ТН).

Для определения концентрации продуктов сгорания в отходящих газах использовали анализатор Полар производства ООО «Промэкоприбор», Россия.

Опыты по определению емкости кальцита и степени конверсии  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на катализаторе проводили в реакторе со стационарным слоем с движением газа сверху вниз. Диаметр реактора составлял 23 мм, объем засыпки кальцита — 0.8 и 2.0  $\text{см}^3$ , катализатора — 0.8  $\text{см}^3$ . Для обеспечения равномерного распределения газа по сечению реактора через слой кальцита использовали пористые пластины толщиной 5 мм из кварца с гидравлическим сопротивлением больше, чем у слоя кальцита, при этом слой кальцита располагался между пластинами. Процесс проводили

при температурах 600 и 700°C, расход газа — 75  $\text{л} \cdot \text{ч}^{-1}$  (при н. у.), состав газа на входе в реактор: объемная доля  $\text{SO}_2$  — 520–600 ppm, объемная доля кислорода — 13.5%, остальное — азот.

Изменение структурных характеристик кальцита в кипящем слое катализатора определяли после пропускания кальцита в количестве 83  $\text{г} \cdot \text{ч}^{-1}$  через слой катализатора при 700°C в течение 1 ч. Для улавливания использовали циклон типа ЦН-15. Уловленный в циклоне кальцит рассеивали на ситах для определения фракционного состава. Содержание кальция в катализаторе после натирания кальцита определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x (Швейцария) с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Текстульные характеристики кальцита и катализатора определяли на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2400, Micromeritics, США).

### Обсуждение результатов

Учитывая, что при окислении серосодержащих органических веществ в кипящем слое катализатора происходит накопление серы до определенного

уровня [18, 19], эксперименты по изучению влияния отношения Ca/S на изменение концентрации SO<sub>2</sub> на выходе из реактора проводили после насыщения катализатора серой. Для этого использовали тяжелую нефть, которую сжигали в слое катализатора до момента окончания изменения концентрации SO<sub>2</sub>, что соответствует равновесному состоянию, при котором скорость образования сульфатов в катализаторе равна скорости их разложения. Процесс проводили при избытке воздуха 1.9, расход тяжелой нефти составил 260 г·ч<sup>-1</sup>.

Для расчета и оптимизации системы, в которой при сжигании жидких топлив происходит как каталитическое окисление SO<sub>2</sub>, так и поглощение смеси оксидов серы кальцитом, необходим учет адсорбционных свойств кальцита и свойств катализатора в отношении конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>.

*Определение величины емкости кальцита.* Под емкостью кальцита понимается предельное количество SO<sub>2</sub>, которое может поглотиться (прореагировать) в данных условиях.

Для определения константы скорости поглощения диоксида серы кальцитом и его емкости из полученной экспериментальной зависимости изменения концентрации SO<sub>2</sub> во времени использовали уравнение, описывающее изменение концентрации SO<sub>2</sub> на выходе из слоя катализатора в следующем виде:

$$\begin{aligned} dc/dt &= k_a(c_0 - c), \\ \text{при } t = 0 \quad c &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $c_0$ ,  $c$  — мольная доля SO<sub>2</sub> на входе в слой и ее текущее значение на выходе;  $t$  — время;  $k_a$  — константа скорости поглощения серы кальцитом (с<sup>-1</sup>).

В основу расчета были положены экспериментальные данные по поглощению SO<sub>2</sub> кальцитом в неподвижном слое при температуре 700°C. Эксперименты проводили при различных загрузках кальцита в реактор. Концентрация кислорода в потоке составляла 13.5 об%, содержание SO<sub>2</sub> варьировалось в интервале 520–570 ppm для того, чтобы разделить релаксационные кривые выхода диоксида серы. Сравнение расчетных и экспериментальных данных приведено на рис. 2.

При увеличении объема кальцита в реакторе время насыщения кальцита и количество поглощенного вещества увеличиваются. Так, при объеме загрузки кальцита 0.8 см<sup>3</sup> за ~40 мин было поглощено 11.2·10<sup>-3</sup> г вещества, тогда как при 1.4 см<sup>3</sup> за ~90 мин было поглощено 22.7·10<sup>-3</sup> г. Однако удельная емкость сорбента  $a^*$  в обоих случаях достаточно хорошо совпадает и составляет (14.2–15.9)·10<sup>-3</sup> г·см<sup>-3</sup>.

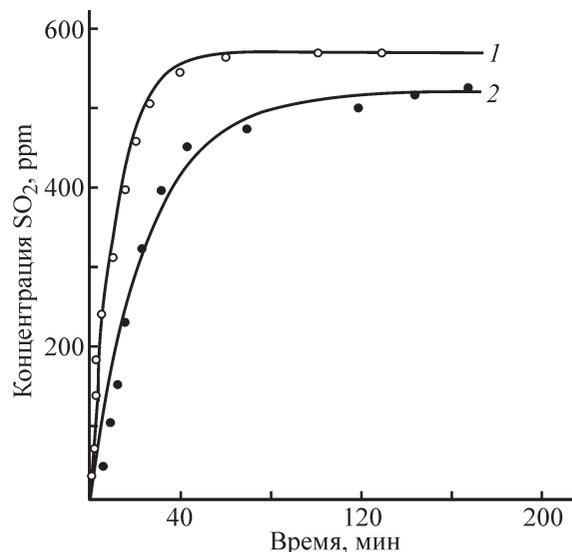


Рис. 2. Зависимость концентрации SO<sub>2</sub> на выходе из реактора с неподвижным слоем при разной загрузке кальцита,  $T = 700^\circ\text{C}$  от времени.

1 — загрузка кальцита ( $V_{\text{cal}}$ ) составляет 0.8 см<sup>3</sup>,  $c_{\text{SO}_2}^0 = 570$  ppm; 2 —  $V_{\text{cal}} = 1.4$  см<sup>3</sup>,  $c_{\text{SO}_2}^0 = 520$  ppm. Точки — эксперимент, линии — расчет.

Используя данные по изменению концентрации диоксида серы  $c_{\text{SO}_2}(t)$  на выходе из слоя, можно рассчитать динамику поглощения диоксида серы кальцитом и его емкость по следующей формуле:

$$a(t) = \frac{V_g c_t M_{\text{SO}_2}}{V_{\text{cal}}} \int_0^t [c^0 - c_{\text{SO}_2}(t)] dt, \quad (2)$$

где  $a(t)$  — содержание серы в данный момент времени (г·см<sup>-3</sup>),  $V_g$  — скорость газового потока (см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>),  $c_t$  — количество молей в единице объема газа (моль·см<sup>-3</sup>),  $M_{\text{SO}_2}$  — молекулярный вес серы (г·моль<sup>-1</sup>),  $V_{\text{cal}}$  — количество адсорбента (см<sup>3</sup>).

Зависимость рассчитанного значения  $a(t)$  от времени приведена на рис. 3.

Элементный анализ кальцита показал, что содержание серы составило 14.9·10<sup>-3</sup> г·см<sup>-3</sup>, что хорошо согласуется с полученными значениями в экспериментах по изучению кинетики поглощения оксидов серы на кальците.

Эксперимент по изучению изменения структуры кальцита при прохождении через кипящий слой катализатора при 700°C показал, что происходит разрушение исходных частиц и изменение пористой структуры. Степень очистки газа от частиц кальцита составила 79.8%. При такой степени очистки газов максимальный размер частиц, которые улавливаются в циклоне, составляет 7 мкм [20]. Фракционный со-

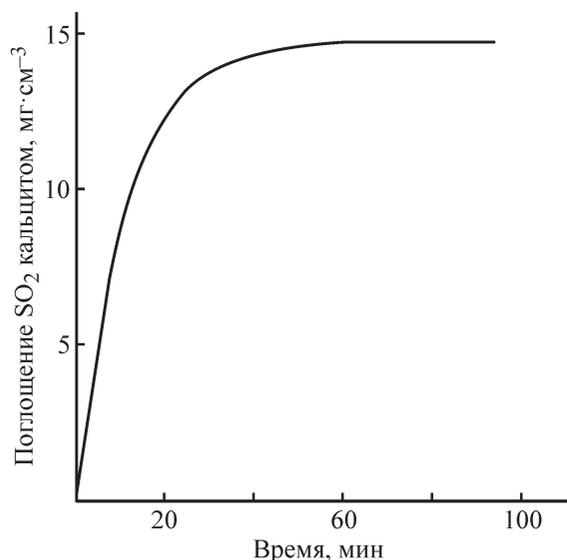


Рис. 3. Динамика накопления серы 1 см<sup>3</sup> кальцита в неподвижном слое при 700°C.

став частиц кальцита на выходе из реактора приведен в табл. 2.

Частицы кальцита на выходе из реактора имели следующие характеристики пористой структуры: удельная площадь поверхности кальцита (БЭТ) — 5,74 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, объем пор — 14,1·10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, средний диаметр пор — 9,5 нм, т. е. происходит резкое увеличение (в 13 раз) удельной площади поверхности по сравнению с кальцитом после термообработки в неподвижном слое, соответственно происходит увеличение объема пор, при этом средний размер пор изменяется незначительно. Такой эффект обусловлен как уменьшением размеров частиц кальцита, так и интенсивным термическим воздействием в режиме кипящего слоя, в котором коэффициент теплопередачи в несколько раз больше, чем в при медленном нагревании в неподвижном слое.

Оценку емкости кальцита в условиях кипящего слоя катализатора можно сделать на основе результатов по поглощению в стационарном слое при допущении, что в процессе поглощения участвует вся доступная поверхность. В этом случае емкость кальцита в условиях кипящего слоя составит:

$$\alpha_{\text{КС}} = \alpha \cdot S_{\text{КС}} / S_{\text{НС}} = 0.194 \text{ г SO}_2 / \text{см}^3,$$

где  $S_{\text{КС}} = 5.74 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  — удельная площадь кальцита в кипящем слое при 700°C,  $S_{\text{НС}} = 0.44 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  — удельная площадь кальцита в неподвижном слое при 700°C.

Таким образом, потенциальная емкость кальцита в кипящем слое на порядок выше емкости кальцита в неподвижном слое. Это происходит в результате резкого увеличения удельной площади поверхности за счет дробления частиц, изменения внутренней структуры кальцита и натирания кальцина на поверхность катализатора.

*Исследование процесса взаимодействия SO<sub>2</sub> с катализатором в неподвижном и кипящем слоях катализатора.* Промышленный процесс каталитического окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> является крупнотоннажным. В настоящее время разработаны кинетические модели для катализаторов, которые используются в промышленности. Например, для моделирования и оптимизации протекания реакции на V-Ti катализаторах в литературе было предложено несколько десятков кинетических уравнений [21]. Катализатор ЩКЗ-1 представляет собой алюмомеднохромовый оксидный катализатор. Для такого катализатора нет данных по степени конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> при различных температурах и не разработаны кинетические модели, описывающие процесс конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>. Известно [22], что активность хромооксидного катализатора выше, чем у железооксидного, медьоксидного и ниже, чем у ванадиевого. Отмечено, что при температуре 587°C при длительной выдержке степень конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> составляет 83%. Это значение коррелирует с результатами экспериментов по сжиганию серосодержащих топлив в присутствии ЩКЗ-1 в кипящем слое, и, как будет показано ниже, в этом случае при температуре 585°C достигается степень конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> в кипящем слое катализатора ЩКЗ-1 на уровне 78–80%. Учитывая, что оксид меди, входящий в состав катализатора ЩКЗ-1, обладает меньшей активностью, чем хромооксидный катализатор [22], можно сделать вывод, что при использовании катализатора ЩКЗ-1 полученная степень конверсии SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> достигается за счет оксида хрома. При температуре на уровне 500°C [22] степень конверсии SO<sub>2</sub>

Таблица 2

Фракционный состав частиц кальцита на выходе из реактора

Размер частиц, мм	0.2–0.25	0.18–0.2	0.1–0.18	0.071–0.1	0.007–0.071	<0.007
Содержание, мас%	0.05	0.54	3.07	18.77	57.36	20.21

в  $\text{SO}_3$  на хромооксидном катализаторе может превышать 90%. Однако оксид хрома в промышленном масштабе не используется для проведения процесса окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в связи с тем, что при температуре на уровне  $500^\circ\text{C}$  происходит образование сульфатов.

В условиях окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при одновременном окислении органических веществ в кипящем слое, например, с использованием промышленного алюмомедьхромового оксидного катализатора ИК-12-2 не происходит значительного сульфатирования катализатора, и содержание сульфатов в пересчете на серу в катализаторе при длительной работе остается постоянным на уровне 0.65% [18]. Одной из особенностей кипящего слоя является циркуляция частиц по всему слою. Поэтому можно ожидать, что снижение температуры до  $500^\circ\text{C}$  в верхней части кипящего слоя не приведет к значительному сульфатированию катализатора за счет последующего попадания в зону сжигания топлива с температурой  $700^\circ\text{C}$ .

При подаче реакционной смеси на катализатор в начальный период времени он работает в нестационарном режиме, т. е. содержание диоксида серы  $c_{\text{SO}_2}$  на выходе из реактора изменяется. Через некоторое время  $c_{\text{SO}_2}$  достигает своего стационарного значения, которое в данном случае соответствует конверсии  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , равной 48% (рис. 4).

Для более эффективного улавливания оксидов серы кальцитом необходимо увеличение конверсии  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , который обладает большей реакционной способностью. Это возможно при снижении температуры на выходе из слоя катализатора. Для снижения температуры был организован неизотермический

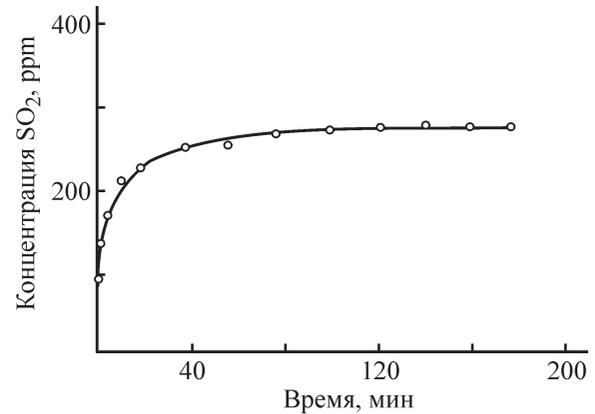


Рис. 4. Изменение концентрации  $\text{SO}_2$  на выходе из неподвижного слоя катализатора при  $700^\circ\text{C}$  в зависимости от времени.

Концентрация  $\text{SO}_2$  на входе в реактор составляла 570 ppm, концентрация кислорода — 13.5%.

профиль за счет размещения теплообменника в верхней части реактора, при этом температура газа на выходе из реактора составила  $585^\circ\text{C}$  (рис. 5, а).

Для оценки равновесной концентрации  $\text{SO}_2$   $x_p$  можно использовать формулу, приведенную в работе [22]:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0.5ax_p}{P(b - 0.5ax_p)}}}, \quad (3)$$

где  $K_p$  — константа равновесия реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  кислородом,  $a$  — содержание  $\text{SO}_2$  в исходной газовой смеси (об%),  $b$  — содержание кислорода

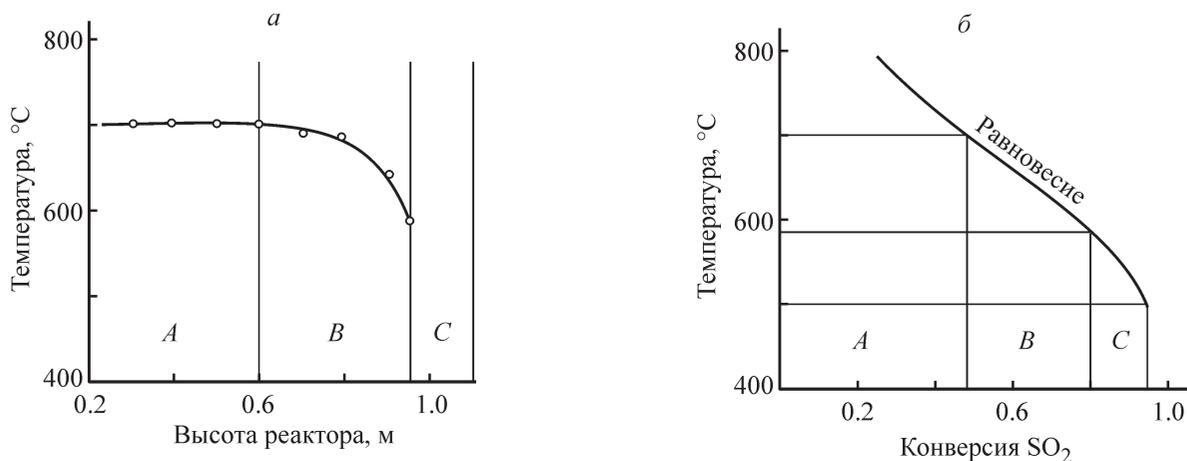


Рис. 5. Профиль температур в реакторе после размещения теплообменника в верхней части реактора (а), зависимость равновесной конверсии  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (б).

А — зона сжигания нефти, В — зона доокисления  $\text{SO}_2$  с температурой на выходе из кипящего слоя катализатора  $585^\circ\text{C}$  (переходная зона), С — зона теплоотвода теплообменником.

в исходной газовой смеси (об%),  $P$  — общее давление газа (атм).

Расчет проводили методом последовательных приближений. Константа равновесия определяется выражением

$$K_p = \left( \frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{SO}_2}} \right)_p. \quad (4)$$

Зависимость константы равновесия реакции  $K_p$  определяли по формуле [22]

$$\lg K_p = 4905/T - 4.6455.$$

Рассчитанная кривая зависимости равновесной конверсии от температуры до 500°C приведена на рис. 5, б.

При подаче кальцита в слой катализатора наблюдается уменьшение концентрации  $\text{SO}_2$  и соответственно увеличение наблюдаемой конверсии  $\text{SO}_2$ , которая зависит от отношения  $\text{Ca}/\text{S}$ . На рис. 6 показаны результаты экспериментов по сжиганию СН и ТН в кипящем слое катализатора ЦКЗ-1 в отсутствие кальцита и при дозировке кальцита при различной величине отношения  $\text{Ca}/\text{S}$ .

Общая степень превращения диоксида серы  $X$  будет равна сумме конверсий, полученных за счет превращения на катализаторе ( $X_K$ ) и кальците ( $X_{\text{Ca}}$ ):

$$X = X_K + X_{\text{Ca}}. \quad (5)$$

Таким образом, при дозировке кальцита в реактор с кипящим слоем катализатора происходит дополнительное увеличение наблюдаемой конверсии диоксида серы на выходе из реактора с псевдооживленным слоем катализатора ЦКЗ-1, величина которой зави-

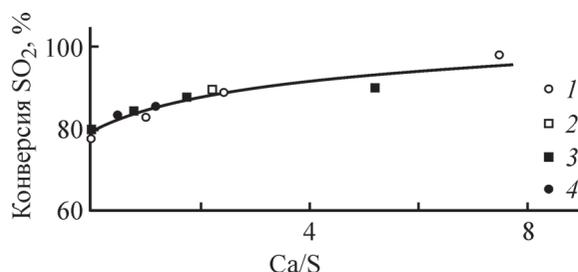


Рис. 6. Конверсия  $\text{SO}_2$  на выходе из реактора с кипящим слоем катализатора в зависимости от отношения  $\text{Ca}/\text{S}$  при сжигании жидких топлив с различным содержанием серы,  $T_{\text{вых}} = 585^\circ\text{C}$ .

Начальная концентрация  $\text{SO}_2$   $c^0$  (ppm): 1 — 616 (СН), 2 — 720 (ТН), 3 — 900 (ТН), 4 — 1450 (ТН).

Точки — эксперимент, линия — расчет.

сит от мольного отношения  $\text{Ca}/\text{S}$ . При отношении  $\text{Ca}/\text{S} = 4.1$ , соответствующем емкости используемого кальцита, достигается конверсия  $\text{SO}_2$  на уровне 90%. Это свидетельствует о том, что абсорбционная способность кальцита используется не полностью. При увеличении  $\text{Ca}/\text{S}$  до 7.6 конверсия достигает 99%.

## Выводы

Проведено исследование каталитического сжигания сернистой и тяжелой высокосернистой нефтей в кипящем слое алюмомеднохромового катализатора с добавлением твердого связующего оксидов серы — кальцита. На основании полученных экспериментальных результатов предложена математическая модель реализации процесса. Кроме того, было показано, что для данного процесса наиболее эффективен неизотермический температурный профиль, который характеризуется снижением температуры с 700 до 500°C по ходу движения газовой смеси.

При проведении процесса в неизотермическом температурном режиме и подаче в реактор кальцита суммарная степень конверсии достигает 99% (при мольном отношении  $\text{Ca}/\text{S} = 7.6$ ).

Из описания экспериментальных данных по изменению концентрации серы на выходе из неподвижного слоя кальцита, рассчитана его удельная емкость, которая составила  $(14.2\text{--}15.9) \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . При этом показано, что потенциальная емкость кальцита в кипящем слое составляет  $14.2 \cdot 10^{-2} \text{ г SO}_2/\text{г}$  кальцита, что на порядок выше полученного для неподвижного слоя значения. Такое различие вызвано резким увеличением удельной площади поверхности кальцита в кипящем слое (в 13 раз) за счет дробления частиц по сравнению с кальцитом после термообработки в неподвижном слое.

Таким образом, сжигание жидких топлив, содержащих серу, в неизотермическом кипящем слое катализатора позволяет сочетать полное окисление топлива при 700°C с эффективным допревращением  $\text{SO}_2$  при 500°C на выходе из реактора и является перспективным способом промышленной реализации процесса. Полученные данные могут использоваться при проектировании промышленных установок по экологически безопасному сжиганию серосодержащих топлив, включая отходы нефтедобычи и нефтепереработки.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30032).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Дубинин Юрий Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0786-0500>

Языков Николай Алексеевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5704-3253>

Симонов Александр Дмитриевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7892-4893>

Решетников Сергей Иванович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3703-6432>

Яковлев Вадим Анатольевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5015-3521>

### Список литературы

- [1] Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
- [2] Зырянов В. В., Зырянов Д. В. Зола уноса — технологическое сырье. М.: ООО «ИПЦ Маска», 2009. 320 с.
- [3] Верещагин С. Н., Кондратенко Е. В., Рабчевский Е. В., Анищ Н. Н., Соловьев Л. А., Анищ А. Г. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 470–476 [Vereshchagin S. N., Kondratenko E. V., Rabchevskii E. V., Anshits N. N., Solovyov L. A., Anshits A. G. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. N 4. P. 4449–4455].
- [4] Anshits A. G., Bajukov O. A., Kondratenko E. V., Anshits N. N., Pletnev O. V., Rabchevskii E. V., Solovyev L. A. // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 524. P. 192–199.
- [5] Sharonova O. M., Anshits N. N., Solovyov L. A., Salanov A. N., Anshits A. G. // Fuel. 2013. V. 111. P. 332–343.
- [6] Sharonova O. M., Anshits N. N., Anshits A. G. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. N 6. P. 586–594.
- [7] Galloway B. D., Sasmaz E., Padak B. // Fuel. 2015. V. 145. P. 79–83.
- [8] Fang F., Li Z.-S., Cai N.-S., Tang X.-Yu., Yang H.-T. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 1142–1149.
- [9] Farahbod F., Farahmand S. // Fuel. 2015. V. 156. P. 103–109.
- [10] Sheng C., Xu M., Zhang J., Xu Y. // Fuel Processing Technol. 2000. V. 64. P. 1–11.
- [11] Рябов В. Д. Химия нефти и газа. М.: ФОРУМ-ИНФРА-М, 2014. 336 с.
- [12] Эйтс Дж. Основы механики псевдооживления с приложениями. М.: Мир, 1986. 288 с.
- [13] Basu P. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 5547–5557.
- [14] Hartman M., Trnka O. // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. P. 3299–3300.
- [15] Lyngfelt A., Leckner B. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 5573–5584.
- [16] Панасюгин А. С., Бондарева Г. В., Ратько А. И. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 5. С. 851–852 [Panasyugin A. S., Bondareva G. V., Rat'ko A. I. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 5. P. 846–847].
- [17] Цырульников П. Г., Коваленко О. Н., Гогин Л. Л., Старостина Т. Г., Носков А. С., Калинин А. В., Крюкова Г. Н., Цыбуля С. В., Кудря С. В., Кудрин Е. Н., Бубнов А. В. // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 1. С. 87–91.
- [18] Симонов А. Д. // Химия в интересах устойчив. развития. 1998. № 6. С. 277–292.
- [19] Yazykov N. A., Dubinin Yu. V., Simonov A. D., Reshetnikov S. I., Yakovlev V. A. // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 649–655.
- [20] Ветошкин А. Г. Процессы и аппараты пылеочистки. Пенза: ПГУ, 2005. С. 36–39.
- [21] Urbanec A., Trela M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1980. V. 21. N 1. P. 73–133.
- [22] Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. Л.: Гос. науч.-тех. изд-во хим. лит., 1954. 348 с.