



(51) МПК

C10G 45/00 (2006.01)*C10G 45/04* (2006.01)*B01J 23/745* (2006.01)*B01J 23/78* (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009137577/04, 09.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.10.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.10.2008 FR 0805624

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2011 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 10.12.2013 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 0170393 A1, 27.09.2001. EP 1078901 A2,
28.02.2001. WO 0170907 A1, 27.09.2001. US
4769045 A, 06.09.1988. GB 2152402 A,
07.08.1985. US 2008128328 A1, 05.06.2008. UZ
2312, 30.06.2003. RU 2197323 C1, 27.01.2003. SU
403715 A1, 26.10.1973.

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

БОДО Арно (FR),
ЮАР Тьерри (FR),
ТОМА Мишель (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП (FR)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ЦИНКА В СПОСОБЕ
ГЛУБОКОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области катализа.
Описан способ обессеривания сырья,
содержащего кислородсодержащие соединения,
углеводородсодержащие соединения и
серосодержащие органические соединения,
улавливанием серы на улавливающей массе,содержащей оксиды железа или оксиды цинка и
более 20 мас.% феррита цинка, причем
вышеупомянутый способ осуществляют в
присутствии водорода при температуре,
находящейся в интервале от 200°C до 400°C.
Технический результат - увеличение
эффективности процесса. 9 з.п. ф-лы, 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10G 45/00 (2006.01)*C10G 45/04* (2006.01)*B01J 23/745* (2006.01)*B01J 23/78* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009137577/04, 09.10.2009**(24) Effective date for property rights:
09.10.2009

Priority:

(30) Convention priority:
10.10.2008 FR 0805624(43) Application published: **20.04.2011 Bull. 11**(45) Date of publication: **10.12.2013 Bull. 34**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**BODO Arno (FR),
JuAR T'erri (FR),
TOMA Mishel' (FR)**

(73) Proprietor(s):

IFP (FR)**(54) USE OF SOLID SUBSTANCE BASED ON ZINC FERRITE IN METHOD OF FINE
DESULPHURISATION OF OXYGEN-CONTAINING RAW STOCK**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention describes method of fine
desulfurisation of oxygen-containing compounds,
hydrocarbon material and sulphur-containing organic
compounds by sulphur trapping from bulk containingferric or zinc oxides in quantity of 20% by weight,
zinc ferrite; at that the above method is implemented
in presence of hydrogen at temperature within range
of 200°C - 400°C.

EFFECT: increasing process efficiency.

10 cl, 2 ex

RU 2 500 791 C2

RU 2 500 791 C2

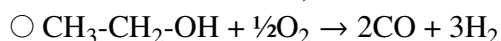
Сырье, содержащее кислородсодержащие соединения, может быть приведено в контакт с катализатором для получения водорода в результате реакций конверсии с водяным паром, частичного окисления или автотермичного риформинга.

Дополнительная реакция смещения с водяным паром (реакция “Water Gas Shift”) (реакция изменения соотношения оксида углерода и водорода в водяном газе) может значительно увеличить выход водорода. Присутствие примесей, в частности серосодержащих примесей, в сырье является, между тем, пагубным, так как приводит к постепенной дезактивации катализатора, или катализаторов, используемых в указанных реакциях.

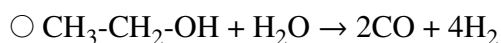
Чтобы получить водород, исходя из сырья, богатого спиртами, используют несколько способов.

Можно назвать, например

- реакцию частичного окисления (POX: Partial Oxidation), осуществляемую с контролируемым количеством воздуха, экзотермическую, которая, в случае использования этанола, описывается следующим химическим уравнением:



- реакцию конверсии с водяным паром, эндотермическую, которая описывается уравнением:

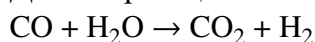


- реакцию автотермичного риформинга, представляющую собой сочетание двух вышеуказанных реакций, которая вообще может рассматриваться как адиабатическая, так как экзотермичность одной реакции более или менее компенсируется эндотермичностью другой.

Полученный в таком случае синтез-газ состоит, в основном, из монооксида углерода и водорода. Кроме того, он может содержать не только азот, который происходит из воздуха, и избыток водяного пара, но также серосодержащие соединения, образующиеся в результате разложения серосодержащих соединений, первоначально присутствовавших в сырье.

Дополнительная реакция смещения с водяным паром (W.G.S.: “Water Gas Shift”) может позволить значительно увеличить выход водорода за счет окисления монооксида углерода синтез-газа.

Данная реакция описывается уравнением:



Указанные химические реакции осуществляются в газовой фазе, часто при высокой температуре, типично более 200°C, часто более 600°C, в присутствии катализаторов, часто очень чувствительных к присутствию в сырье серосодержащих соединений, которые в таком случае могут приводить к их постепенной дезактивации.

Последующая очистка водорода, например после реакции смещения с водяным паром, для того, чтобы получить степени чистоты более 99,9%, может быть осуществлена адсорбционным способом, типа P.S.A. (Pressure Swing Adsorption), или при помощи металлической мембраны на основе палладия. Во всех случаях присутствие серосодержащих примесей, в частности сульфида водорода, является пагубным для указанных процессов.

На законных основаниях, в сырье, богатое спиртом, добавляют денатурирующие средства, чтобы сделать данное сырье непригодным для пищевого потребления. Содержание денатурирующих средств обычно находится в интервале от 1 до 10% масс. от содержания спирта и чаще всего в интервале от 2 до 5% масс.

Денатурирующее средство может представлять собой конденсат природного газа

или углеводородную фракцию типа бензина, газойля или нефти. Упомянутое денатурирующее средство содержит обычно, кроме углеводородных соединений, серосодержащие соединения типа легких или промежуточных меркаптанов или ароматические серосодержащие соединения, такие как тиофен, бензтиофен или дибензтиофен и их замещенные производные. Содержание упомянутых соединений в сырье, выраженное в эквивалентах серы, является переменным, но обычно оно менее 2000 чS/млн, чаще менее 500 чS/млн, даже 100 чS/млн и даже 50 чS/млн.

Присутствие вышеупомянутых серосодержащих соединений в сырье, даже в малом содержании, может оказаться пагубным для хорошей работы катализатора или катализаторов, приводя к их постепенной дезактивации в результате отравления. В то же время тщательная очистка полученного водорода либо адсорбционным способом типа P.S.A. (Pressure Swing Adsorption), либо при помощи мембраны на основе палладия тоже может оказаться очень проблематичной.

Уровень техники

Многочисленные способы обессеривания жидкого или газообразного сырья на твердых веществах описаны в известном уровне техники.

Можно назвать, например, способы обессеривания природного газа с удалением, в частности, легких меркаптанов, с использованием молекулярных сит, обычно типа NaX (13X), под давлением, типично от 50 до 100 бар, со стадией термической регенерации при высокой температуре, обычно порядка 300°C. Процесс данного типа описан, например, в WO 03/062177 (A1).

В патенте US2005/0109206 описано, в частности, применение молекулярного сита для извлечения меркаптанов из природного газа с методом регенерации, включающим, в частности, стадию вытеснения адсорбированных меркаптанов при помощи продувочного газа, обогащенного углеводородными соединениями, содержащими более пяти атомов углерода.

В заявке на патент US 2006/0131216 описан способ обессеривания углеводородного сырья, такого как природный газ, с применением первого твердого вещества, осуществляющего гидролиз в присутствии водяного пара и катализатора, такого как оксид алюминия, оксид титана или оксид циркония, серосодержащих соединений типа COS и CS₂ в другие серосодержащие соединения, в частности, в H₂S, улавливаемые затем вторым твердым адсорбентом, в частности, типа оксида цинка или никеля.

Аналогично можно также назвать процессы обессеривания жидкого сырья, например, типа бензина или газойля, адсорбционным или хемосорбционным способами.

В патенте US 3620969 описано, например, использование молекулярного сита для осуществления обессеривания жидких углеводородных фракций со стадией термической регенерации при помощи продувочного газа, содержащего следы влаги.

В заявке на патент US 2007/261993A описан способ, позволяющий обессеривать, в частности, бензины, образующиеся в результате каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем (FCC), включающий стадию дистилляции бензина на легкую фракцию, содержащую, по меньшей мере, тиофен, и тяжелую фракцию, при этом легкую фракцию обессеривают методом адсорбции в жидкой фазе на молекулярном сите типа фожазита X, а тяжелую фракцию обессеривают обычным способом гидротермической обработки на катализаторе, содержащем, по меньшей мере, один элемент VIII группы (элемент, выбранный из группы, образованной хромом, молибденом и вольфрамом), находящийся, по меньшей мере частично, в форме

сульфида.

В патенте US 5882614 описано использование твердых веществ, таких как оксид цинка и металлический никель, для обессеривания природного газа, содержащего, в частности, серосодержащие примеси, такие как H_2S , COS и легкие меркаптаны, перед его превращением в синтез-газ.

В патенте US 6159256 описан способ обессеривания углеводородного сырья с использованием катализатора на основе никеля, позволяющий получить очищенный эфлюент, при этом сера взаимодействует с никелем с образованием сульфида никеля.

В патенте US 6428685 описан способ обессеривания углеводородных фракций, в частности типа бензинов или газойлей, с использованием металлического промотора на основе меди, кобальта, никеля, марганца, связанного с солью кальция (сульфат, силикат, фосфат, алюминат).

В заявке на патент US 2004/0091753 описан способ обессеривания углеводородной фракции, предназначенной для получения водорода, адсорбцией серосодержащих соединений на первом твердом веществе, действующем при умеренной температуре, типа цеолита, угля, активированного оксида алюминия, глины, диоксида кремния-оксида алюминия, затем на твердом веществе на основе никеля, действующем при высокой температуре.

В заявке на патент US 2003/0163013 описано использование микропористых твердых веществ, таких как цеолиты Y, обменно замещенные катионами переходных металлов (Cu, Ag), для осуществления обессеривания жидких углеводородных фракций, таких как бензин, за счет явления π -комплексобразования.

Заявка на патент US 2003/0183803 притязает на использование оксида меди и восстановленного металлического промотора для осуществления обессеривания углеводородного сырья.

Наконец, заявка на патент US 2002/0139718A1 притязает на способ обессеривания жидкого углеводородного сырья, такого как бензины или газойли, с использованием никеля в присутствии кислородсодержащего эфлюента, такого как, например, метанол, этанол или МТБЭ (МТВЕ).

Краткое описание изобретения

Изобретение касается способа обессеривания сырья, содержащего кислородсодержащие соединения, углеводородные соединения и серосодержащие органические соединения, улавливанием серы на улавливающей массе, содержащей оксиды железа или оксиды цинка и более 20% масс. феррита цинка.

Подробное описание изобретения

Изобретение касается способа обессеривания сырья, содержащего кислородсодержащие соединения, предпочтительно метанол и/или этанол, углеводородные соединения и серосодержащие органические соединения, предпочтительно алифатические, циклические и/или ароматические серосодержащие соединения, улавливанием серы на улавливающей массе, содержащей оксиды железа или оксиды цинка и более 20% масс. феррита цинка. Способ осуществляют в присутствии водорода при температуре, находящейся в интервале от 200°C до 400°C.

Улавливающая масса содержит более 20% масс. феррита цинка, предпочтительно, более 50% масс. феррита цинка, более предпочтительно, более 80% масс. феррита цинка, еще более предпочтительно, более 98% масс. феррита цинка, наиболее предпочтительно, более 99,5% масс. феррита цинка.

Давление обычно находится в интервале от 0,2 до 3,5 МПа, предпочтительно, от 0,5 до 3 МПа, более предпочтительно, от 0,5 до 1,5 МПа. Часовая объемная скорость

обрабатываемого сырья, обычно находится в интервале от $0,1 \text{ ч}^{-1}$ до 10 ч^{-1} , предпочтительно, $0,5 \text{ ч}^{-1}$ до 5 ч^{-1} . Часовая объемная скорость (ЧОС, VVN) обрабатываемого жидкого сырья определяется как объемный расход обрабатываемого жидкого сырья на объем твердого соединения. Объемное отношение водород/сырье обычно находится в интервале от 5 до 500, предпочтительно от 50 до 300. Расходы водорода и жидкого обрабатываемого сырья взяты при нормальных условиях.

Способ согласно изобретению позволяет уменьшить содержание серы в сырье и ограничить явления дезактивации катализатора или катализаторов, используемых в последовательных реакциях получения водорода.

Сера, присутствующая в упомянутом сырье, происходит в основном из денатурирующих средств типа конденсата природного газа, бензина, нефти, газойля или любой углеводородной фракции, содержащей серосодержащие соединения. Содержание денатурирующего средства в сырье, содержащем кислородсодержащие соединения, обычно находится в интервале от 1 до 10% масс., чаще от 1 до 5 или от 1 до 2% масс. Содержание серы в упомянутом денатурирующем средстве находится в интервале от 1 до 5000 ч/млн, в эквивалентах серы, обычно от 10 до 500 ч S/млн, даже от 10 до 100 ч S/млн.

Природа серосодержащих соединений изменяется в зависимости от природы денатурирующего средства. В случае конденсата природного газа серосодержащими соединениями будут в основном легкие меркаптаны, такие как метил-, этил-, пропил- и бутилмеркаптан, а также их изомеры и замещенные производные, или такое соединение, как тетрагидротиофен (ТГТ, ТНТ), которое тоже может быть добавлено в качестве средства для придания запаха. В случае бензина серосодержащими соединениями могут быть меркаптаны, линейные, разветвленные или циклические, содержащие, например, от 4 до 10 атомов углерода, а также ароматические серосодержащие соединения, такие как тиофен и его моно- или диметилированные производные, или бензтиофен и его моно- или диметилированные производные. В случае газойля серосодержащими соединениями будут в основном ароматические соединения, такие как бензтиофен и его моно- или диметилированные производные, в частности, 4,6-диметилдibenзтиофен.

Операцию обессеривания предпочтительно осуществляют в газовой фазе. Согласно одному варианту она может быть осуществлена в жидкой фазе. Так поступают в случае, когда температура реакции ниже критической температуры смеси спирта и водорода.

Улавливающая масса согласно изобретению улавливает серосодержащие органические молекулы, в частности молекулы, рассматриваемые как огнеупорные по отношению к обычным операциям гидрообессеривания, такие как алкилированные бензтиофены или дибензтиофены.

Смешанный оксид типа феррита цинка получают обычно соосаждением с последующим обжигом. Способ получения не нуждается в промежуточной стадии пропитки второй фазы, действующей как промотор. Смешанный оксид феррит цинка является активным даже с удельными поверхностями меньше $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Синтез согласно изобретению активной массы на основе феррита цинка не нуждается в софистическом порядке действий, нацеленном на развитие значительной удельной поверхности, необходимой для повышенной реакционной способности данного твердого вещества по отношению к серосодержащим молекулам. Способ получения не нуждается ни в стадии восстановления для того, чтобы придать оксиду активность, ни в стадии

диспергирования промотора (например, оксида железа или меди) на оксид. Стадия восстановления, например, водородом обычно является трудной для промышленного осуществления в неподвижном слое из-за экзотермичности реакции.

Тем не менее, стадия предварительного восстановления в атмосфере водорода не выходит за рамки изобретения. Типичными условиями осуществления упомянутой стадии являлись, например, температура в интервале от 300°C до 400°C, давление в интервале, например, от одной атмосферы до 10 бар.

Способ получения смешанного оксида типа феррита цинка содержит обычно

- стадию соосаждения смеси солей, являющихся предшественниками цинка(II) и железа(III), в присутствии основания, при рН в интервале от 6,1 до 6,9, при

- температуре в интервале от 30°C до 50°C;

- стадию фильтрования полученного осадка;

- стадию сушки в течение времени, находящегося в интервале от 12 до 24 часов, при температуре в интервале от 125°C до 175°C;

- стадию обжига в присутствии кислорода при температуре, находящейся в интервале от 600°C до 700°C, в течение времени, находящегося в интервале от 1 до 3 часов.

Твердое вещество, предлагаемое в данном изобретении, не нуждается в стадии предварительной активации водородом для того, чтобы быть активным.

Согласно одному варианту феррит цинка может быть нанесен на носитель, такой как, например, оксид алюминия.

Содержание оксида алюминия в таком случае предпочтительно меньше 80% масс.

Обычно феррит цинка формулы $ZnFe_2O_4$ имеет кристаллическую структуру типа франклинита.

Размер кристаллитов феррита цинка обычно находится в интервале от 20 до 5000 Å, предпочтительно, от 100 до 1000 Å.

Удельная поверхность феррита цинка, измеренная способом адсорбции азота при 77К согласно методу БЭТ (В.Е.Т.), обычно находится в интервале от 2 до 10 м²/г.

Феррит цинка является активным при удельных поверхностях меньше 10 м²/г. Феррит цинка может быть применен в форме порошка, шариков или экструдированных изделий. Предпочтительно, феррит цинка используют в неподвижном слое, но равным образом его можно использовать в циркулирующем слое.

Объем микропор и мезопор феррита цинка, определенный тем же способом адсорбции азота согласно, например, методу БЭТ (В.Е.Т.) или его вариантам, меньше 0,15 см³/г.

Объем микропор феррита цинка, измеренный методом интрузии и экструзии ртути, тоже хорошо знакомым специалистам в данной области, менее 0,025 см³/г.

Упомянутые методы исследования хорошо описаны, например, S. Lowell et al., "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Kluwer Academic publishers, 2004.

Примеры

Пример № 1: Получение твердого адсорбента типа феррита цинка

Адсорбент получали осаждением смеси водных растворов нитрата цинка(II), нитрата железа(III) и водного раствора аммиака в качестве подщелачивающего агента. В нитратсодержащем растворе массовые концентрации цинка и железа были равны 13 г/л и 22,5 г/л, соответственно. Массовая концентрация осадителя составляла 225 г/л.

В начале синтеза в реактор из боросиликатного стекла с двойной рубашкой

вводили водную основу, затем нагревали до 40°C при мощности перемешивания около 150 Вт/м³, выдаваемой двигателем с аксиальной подачей, типа винта с лопастями. Затем в реактор через систему подачи, позволяющую регулировать производительности подачи и продолжительность синтеза, вводили предшественники и основание. Сохранение pH обеспечивалось производительностью основного насоса: она поддерживалась постоянной на уровне 6,5±0,2 в течение всего времени соосаждения.

Во время реакции мощность перемешивания, прикладываемая к реакционной среде, составляла около 75 Вт/м³, температуру 40°C ± 2°C поддерживали, в реакторе при помощи термостатированной бани.

По окончании синтеза осадок фильтровали при нагревании через воронку Бюхнера. Влажный осадок, полученный после 45 минут фильтрования, сушили в сушильном шкафу в течение 18 ч при температуре 150°C. Полученное твердое вещество затем обжигали в присутствии молекулярного кислорода при температуре 650°C в течение 2 ч. Полученное твердое вещество содержало 34% масс. феррита цинка (ZnFe₂O₄) и 66% масс. оксида железа (Fe₂O₃).

Полученное твердое вещество было исследовано методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре для порошков типа Брэгга-Брентано (Bragg-Brentano) в конфигурации θ - θ . Условия регистрации были следующими: регулируемое напряжение антиматериала 35 кВ, силу тока в нити накала антиматериала фиксировали на 35 мА, шаг съемки равнялся 0,05° 2 θ , время пошагового счета фиксировали на 5 с, область углов изменялась в диапазоне от 2 до 72° 2 θ . На экспериментальной дифрактограмме, снятой на твердом веществе, полученном авторами изобретения, положение пиков было подобно положению пиков кристаллографической структуры, известной и включенной в базу данных "Powder Diffraction File" как соответствующая франклиниту ZnFe₂O₄ (PDF №00-022-1012).

Например, положения наиболее интенсивных экспериментальных пиков для полученного твердого вещества были следующими: 29,93° 2 θ - 35,27° 2 θ - 56,61° 2 θ - 62,15° 2 θ . Для франклинита они следующие: 29,92° 2 θ - 35,26° 2 θ - 56,63° 2 θ - 62,21° 2 θ . Что касается параметра решетки (a=b=c в случае кубической сингонии), то он идентичен, т.е. равен 8,44 Å. Для синтезированного твердого вещества средний размер кристаллитов феррита цинка равен 410±40 Å.

Равным образом, синтезированное авторами твердое вещество было исследовано полуколичественным методом рентгенофлуоресцентного анализа. Содержания, полученные после коррекции на потерю в пламени при 550°C, 4 ч (ПВП/ PAF)=0,3%), приводят к следующим величинам: % масс. Fe=42,48±0,74% и % масс. Zn=23,18±0,78%.

Наконец, удельная поверхность, проявляемая твердым веществом, была оценена объемным анализом по азоту при низких температурах согласно стандартам ASTM D 3663-84 или NFX 11-621: она оказалась равна 6±1 м²/г.

Пример №2: Обессеривание хемосорбцией на феррите цинка модельного сырья, состоящего из 95% этанола, денатурированного 5% гексана и 60 ч«S»/млн бутантиола

Второй пример описывает использование твердого вещества в реакторе с неподвижным слоем. 12 г твердого вещества в форме порошка, полученного согласно описанию примера № 1, вводили в колонку с внутренним диаметром 1 см и полезным объемом 9 см³. В зависимости от плотности твердого вещества в реактор симметричным образом вводили кварцевую вату и инертное вещество с гранулометрией, эквивалентной гранулометрии испытываемого твердого вещества. Колонку помещали в сушильный шкаф с регулируемой температурой. Перед

испытанием твердое вещество предварительно восстанавливали в токе водорода (5,7 нл/ч) при высокой температуре 380°C и при давлении 7 бар в течение 12 часов. После охлаждения температуру сушильного шкафа довели до 250°C.

Регулирование температуры являлось внешним регулированием с измерением температуры стенки колонки, что позволяло работать без перчаток и исключало какой-либо предпочтительный путь в колонке.

Выходящий эфлюент поддерживали при заданной температуре и отбирали при помощи петли для отбора проб для непосредственного аналитического контроля.

Соединения анализировали методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ПИД, FID) и пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором ППФД (PFPD).

Жидкое модельное сырье, состоящее из этанола (95% масс.) и гексана (5% масс.) и содержащее 66 масс.ч S/млн бутантиола, подавали с ЧОС (VVH) 4 ч⁻¹ при помощи шприц-насоса фирмы Gilson, затем испаряли в присутствии водорода, благодаря специализированному устройству, затем инжектировали в реактор. Давление в реакторе составляло 9 бар, и отношение водород/сырье на входе в реактор было равно 420.

С момента приведения в контакт сырья и адсорбента наблюдали почти мгновенное падение содержания серы в эфлюенте реактора вплоть до значений менее 5 масс.ч/млн. Профиль серы в зависимости от времени на выходе из реактора сохранялся, таким образом, постоянным и ниже 1 мг/л до явления проскока, которое соответствовало подъему концентрации серы вплоть до достижения величины концентрации серы на входе, когда адсорбент полностью насыщен серой. Перед проскоком в газовой фазе детектором ППФД хроматографа не было зарегистрировано никаких следов серы.

Можно выделить два параметра, представляющих характеристики твердого вещества на основе феррита цинка в описанном эксперименте:

- динамическую емкость, которая соответствует содержанию серы, захваченной на адсорбенте как раз до проскока; в используемых рабочих условиях динамическая емкость по сере адсорбента на основе феррита цинка составила 9% масс;

- емкость при насыщении, которая соответствует максимальной емкости адсорбента по сере, измеренной после насыщения. В используемых рабочих условиях емкость по сере при насыщении адсорбента на основе феррита цинка составила 14% масс.

Формула изобретения

1. Способ обессеривания сырья, содержащего кислородсодержащие соединения, углеводородсодержащие соединения и серосодержащие органические соединения, улавливанием серы на улавливающей массе, содержащей оксиды железа или оксиды цинка и более 20 мас.% феррита цинка, причем вышеупомянутый способ осуществляют в присутствии водорода при температуре от 200 до 400°C и смешанный оксид типа феррита цинка получен по способу, включающему следующие стадии:

- стадию соосаждения смеси солей, являющихся предшественниками цинка(II) и железа(III), в присутствии основания при pH от 6,1 до 6,9, при температуре от 30 до 50°C;

- стадию фильтрования полученного осадка;

- стадию сушки в течение времени от 12 до 24 ч при температуре от 125 до 175°C;

- стадию обжига в присутствии кислорода при температуре от 600 до 700°C, в

течение времени от 1 до 3 ч.

2. Способ по п.1, в котором давление находится от 0,2 до 3,5 МПа.

3. Способ по п.1, в котором давление находится от 0,5 до 3 МПа.

5 4. Способ по п.1, в котором часовая объемная скорость очищаемого сырья находится от 0,1 до 10 ч⁻¹.

5. Способ по п.1, в котором объемное отношение водород/сырье находится от 5 до 500.

10 6. Способ по п.1, в котором давление находится от 0,2 до 3,5 МПа, часовая объемная скорость очищаемого сырья от 0,1 до 10 ч⁻¹ и объемное отношение водород/сырье от 5 до 500.

7. Способ по одному из пп.1-6, в котором сырье содержит алифатические, циклические и/или ароматические серосодержащие соединения.

15 8. Способ по одному из пп.1-6, в котором улавливающая масса содержит более 80 мас.% феррита цинка.

9. Способ по одному из пп.1-6, в котором улавливающая масса содержит более 98 мас.% феррита цинка.

20 10. Способ по одному из пп.1-6, в котором кислородсодержащие соединения представляют собой метанол и/или этанол.

25

30

35

40

45

50