



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 094 114** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 01 J 20/06, 20/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95101390/25, 01.02.1995

(46) Дата публикации: 27.10.1997

(56) Ссылки: US, патент, 4263020, кл. В 01 D 53/04, 1981.

(71) Заявитель:
Рабинович Георгий Лазаревич,
Сорокин Илья Иванович

(72) Изобретатель: Красий Б.В.,
Рабинович Г.Л., Сорокин И.И., Запругалов
Ю.Б., Емельянов Ю.И., Жарков Б.Б.

(73) Патентообладатель:
Рабинович Георгий Лазаревич,
Сорокин Илья Иванович

(54) АДсорбент для очистки газов от сероводорода

(57) Реферат:

Использование: касается очистки газов от сероводорода и используется в нефтепереработке и химической промышленности. Сущность: адсорбент для очистки газов от сероводорода со структурой

шпинели, содержащий оксиды цинка, алюминия, натрия при следующем соотношении компонентов, моль на моль оксида алюминия: оксид цинка 0,1 - 0,95; оксид натрия $3 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$. 1 табл.

RU 2 094 114 C1

RU 2 094 114 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 094 114** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 20/06, 20/08**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95101390/25, 01.02.1995

(46) Date of publication: 27.10.1997

(71) Applicant:
Rabinovich Georgij Lazarevich,
Sorokin Il'ja Ivanovich

(72) Inventor: Krasij B.V.,
Rabinovich G.L., Sorokin I.I., Zaprjagalov
Ju.B., Emel'janov Ju.I., Zharkov B.B.

(73) Proprietor:
Rabinovich Georgij Lazarevich,
Sorokin Il'ja Ivanovich

(54) **ADSORBENT FOR REMOVING HYDROGEN SULFIDE FROM GASES**

(57) Abstract:

FIELD: gas purification. SUBSTANCE:
adsorbent has spinel structure and contains

0.1-0.95 mol zinc oxide and
 $3 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ sodium oxide per 1 mol of
aluminum oxide. EFFECT: reduced cost. 1 tbl

RU 2 094 114 C1

RU 2 094 114 C1

Изобретение относится к области очистки газов от сероводорода и используется главным образом в нефтепереработке и химической промышленности. Оно прежде всего относится к адсорбентам для очистки водородсодержащих газов и, в особенности, циркулирующих водородсодержащих газов каталитического риформинга бензиновых фракций и изомеризации углеводородов. Оно может также использоваться для очистки от серы углеводородных потоков. При проведении процесса каталитического риформинга удаление серы из сырья риформинга осуществляют с помощью гидроочистки в присутствии алюмоникель или алюмокобальтмолибденовых катализаторов. Образующийся сероводород отпаривается из гидроочищенного продукта, и гидроочищенное сырье направляется в реакторы риформинга. При эксплуатации платино-ренийевых катализаторов риформинга содержание серы в сырье ограничивается 1 мг/кг и в случае катализаторов, в которых содержание рения выше, чем платины, содержание серы не должно превышать 0,5 мг/кг и ниже, менее 0,2 мг/кг. Последнее может быть достигнуто, как правило, только при использовании комбинированного процесса гидроочистки с адсорбционной очисткой от серы в самом блоке риформинга.

Известен способ снижения содержания серы в зоне риформинга за счет адсорбционной очистки от сероводорода циркулирующего водородсодержащего газа, который вносит 75-90% всей серы поступающей в зону риформинга. Известно использование в качестве адсорбента сероводорода для очистки водородсодержащих газов медно-хромового катализатора. Он обладает невысокой сероёмкостью и не способен к регенерации. В качестве адсорбента известен также никель-хромовый катализатор. Недостатки его применения заключаются в сложности процесса его предварительной активации водородом и невозможности регенерации.

Известно применение окисло-цинкового адсорбента для очистки от сероводорода предварительно гидроочищенного сырья и циркулирующего газа. Недостаток его применения заключается в том, что очистка проводится при температуре 350-400 °С, в то время как естественная температура циркулирующего газа составляет 20-120 °С. Кроме того, данный адсорбент не регенерируется. Наиболее близким к заявленному адсорбенту по технической сущности является адсорбент на основе алюмоцинковой шпинели.

Этот адсорбент обладает способностью к многократным регенерациям, которые можно проводить путем простого прогрева в потоке водорода, пожаросодержащего или инертного газа азота при температурах 260-540 °С. Адсорбент представляет собой кристаллическую шпинель состава MAl_2O_4 , где М - цинк, хром, железо, кобальт, никель, медь, кадмий или ртуть, предпочтительно, цинк.

Алюмоцинковая шпинель имеет формулу $ZnAl_2O_4$, в которой оксид цинка и алюминия содержатся в молярном соотношении 1:1 - $ZnO \cdot Al_2O_3$ и структурно связаны между собой. Алюмоцинковую шпинель получают

соосаждением алюмината натрия и сульфата цинка.

Указанный адсорбент, однако, имеет существенный недостаток, связанный с необходимостью проведения регенерации при весьма высокой температуре. Для воспроизведения приемлемой исходной сероёмкости адсорбционная активность составляет лишь 44-45% от исходной. В промышленной практике адсорбент, загруженный в адсорбер, прогревается горячим водородсодержащим газом, поступающим из специальной печи, при этом температуру нагрева адсорбента трудно повысить выше 320-400 °С. Кроме того, сероёмкость имеет тенденцию снижаться по мере увеличения числа регенераций.

Цель изобретения - повышение степени регенерируемости адсорбента при реально достигаемых температурных регенераций и тем самым повышение его сероёмкости. Указанная цель достигается при использовании адсорбента на основе композиции оксидов цинка и алюминия шпинельной структуры, в котором содержание оксида цинка меньше, чем стехиометрическое его содержание в шпинели, и составляет 0,1-0,95 моль на 1 моль оксида алюминия, кроме того, адсорбент дополнительно содержит оксид натрия в количествах $3 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль на 1 моль оксида алюминия.

Существенные отличительные признаки заявляемого изобретения:

содержание оксида цинка в адсорбенте меньше, чем его стехиометрическое содержание в шпинели, равное 0,1-0,95 моль на 1 моль оксида алюминия;

адсорбент дополнительно содержит $3 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль оксида натрия в расчете на 1 моль оксида алюминия.

Анализ известных технических решений в области адсорбентов серы позволяет сделать вывод об отсутствии в них признаков, сходных с заявленными признаками, таким образом, заявленный объект соответствует критерию новизны и изобретательского уровня.

Предложенный адсорбент имеет следующие преимущества перед известными: степень регенерируемости адсорбента при температурах регенерации 300 - 400 °С в 1,2-4,0 раза выше; величина сероёмкости после нескольких регенераций предлагаемого адсорбента на 2-30% выше.

Изобретение не касается способа приготовления адсорбента. Улучшенный адсорбент готовят известными методами пропитки или соосаждения.

Пример 1. Испытывают адсорбент, содержащий 0,1 моль ZnO и $3 \cdot 10^{-4}$ моля на 1 моль Al_2O_3 . Адсорбент получают пропиткой прокаленного оксида алюминия раствором нитрата цинка и натрия, последующей сушкой и прокачкой. 10 см² измельченной фракции адсорбента 0,25-1,0 мм загружают в адсорбере, через который пропускают водород, содержащий $2,5 \pm 0,5$ мг/л сероводорода. Скорость пропускания водорода 10 н/л.ч. Температура в адсорбере 30 °С. Пропускание водород-сероводородной смеси проводят до проскока сероводорода, это определяют по потемнению свинцовой бумажки. Сероёмкость адсорбента

рассчитывают по поглощению сероводорода за время адсорбции.

Регенерацию адсорбента проводят пропуском водорода, подаваемому снизу вверх слоя обработанного адсорбента при температуре 320°C в течение 8 ч. Таким образом проводят восемь последовательных регенераций и определяют сероемкость регенерированных образцов при условиях, указанных выше.

В отдельных случаях проводится девятая регенерация при температуре 400 °C длительностью 8 ч. Исходная сероемкость адсорбента составляет 0,50% сероемкость адсорбента после 1, 2, 3 и 8-й регенераций составляет 0,51, 0,51, 0,51, 0,50% что соответствует 100%-ной воспроизводимости исходной сероемкости. Результаты испытаний адсорбента приведены в таблице, при этом степень воспроизведения исходной сероемкости в процентах приведена в скобках.

Пример 2. Испытывают адсорбент, содержащий 0,95 моль ZnO $3 \cdot 10^{-4}$ моль Na₂O на 1 моль Al₂O₃. Адсорбент получают соосаждением гидроксидов цинка и алюминия из алюмината натрия и нитрата цинка, последующей формовкой, сушкой и прокаткой.

Адсорбент испытывают при условиях, указанных в примере 1.

Исходная сероемкость адсорбента составляет 2,3% сероемкость после 1, 2, 3 и 8-й регенераций и степень воспроизводимости исходной сероемкости (дана в скобках) соответственно составляют 1,27 (55); 1,2(52); 1,13 (49); 0,76 (33%) .

Далее проводят девятую регенерацию при температуре 400°C длительностью 8 ч. Сероемкость после этой регенерации составляет 1,2% (52% от исходной). Результаты испытаний приведены в таблице.

Пример 3. Испытывают адсорбент, содержащий 0,95 моль ZnO $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль Na₂O на 1 моль Al₂O₃. Условия испытаний приведены в примере 1. Исходная емкость адсорбента 2,0% сероемкость после 1, 2, 3 и 8-й регенерации и степень воспроизведения исходной сероемкости соответственно составляет 1,14(57); 1,02 (51); 0,94 (47); 0,60 (30%).

После девятой регенерации, проведенной при 400°C сероемкость составляла 1,13% (57%). Результаты приведены в таблице.

Пример 4. Испытывают адсорбент, содержащий 0,8 моль ZnO $1 \cdot 10^{-3}$ моль Na₂O на 1 моль Al₂O₃. Адсорбент получают соосаждением гидрооксидов цинка и алюминия аналогично методу, описанному в примере 2, но с измененным соотношением исходных компонентов. Испытания адсорбента проводят по методике испытаний, описанной в примере 1.

Исходная сероемкость адсорбента 2,3% Сероемкость после 1, 2, 3 и 8-й регенераций

соответственно составляет 1,52 (67); 1,25 (54); 1,2 (52); 0,93 (40). После девятой регенерации, проведенной при 400°C, сероемкость составляет 1,35 (59%).

Пример 5. Бензиновую фракцию, содержащую 5 мг/кг серы, выкипающую в пределах 30 80°C, пропускают через адсорбер с адсорбентом, имеющим состав примера 3.

Объемная скорость подачи сырья 0,2 ч⁻¹, температура в адсорбере 98°C. Опыт проводят 5 ч. В очищенном продукте содержание серы составляет 0,8 мг/кг. Пример иллюстрирует возможное использование предлагаемого адсорбента для очистки бензина.

Пример 6 (по прототипу, сравнительный). Испытывают адсорбент, приготовленный по прототипу (6) соосаждением гидроксидов алюминия и цинка из алюмината натрия и сульфата цинка. Адсорбент содержит 1 моль ZnO на 1 моль Al₂O₃, т.е. имеет состав ZnO \bullet Al₂O₃ или ZnAl₂O₄.

Адсорбент испытывают при условиях примера 1. Исходная сероемкость адсорбента 2,2% Сероемкость адсорбента после 1, 2, 3 и 8-й регенерации соответственно равна 1,14 (52); 1,01 (46); 0,88 (40); 0,49 (22%).

После девятой регенерации, проведенной при 400°, сероемкость составляет 1,0% (45%). Результаты приведены в таблице.

Из сравнения полученных результатов следует, что сероемкость предлагаемого адсорбента после ряда регенераций выше, чем известно, даже в том случае, когда исходная сероемкость предлагаемого адсорбента относительно мала. Так, на адсорбенте, содержащем максимально допустимое содержание оксида цинка (пример 1), исходная сероемкость составляет 0,5% но эта величина полностью сохраняется после восьмой регенераций, в то время как на известном адсорбенте через восемь регенераций сероемкость 0,49% что составляет менее 22% от исходной (ср. пример 1 и 6).

В тех же случаях, когда содержание оксида цинка находится в пределах 0,8 0,95 моль и оксида натрия в пределах $3 \cdot 10^{-4}$ 10⁻² моль на моль оксида алюминия, сероемкость регенерированных и катализаторов, и степень воспроизведения исходной активности после любой регенерации выше, чем на известном адсорбенте.

Формула изобретения:

Адсорбент для очистки газов от сероводорода со структурой шпинели, содержащий оксиды цинка и алюминия, отличающийся тем, что он дополнительно содержит оксид натрия при следующем соотношении компонентов, моль на моль оксида алюминия:

Оксид цинка 0,1 0,95

Оксид натрия $3 \cdot 10^{-4}$ 1,5 $\cdot 10^{-2}$

RU 2094114 C1

RU 2094114 C1

Таблица

сероемкость, %					
№ регенерации	Пример 1 (0,1 ZnO)(1 Al ₂ O ₃) × × (3·10 ⁻⁴ Na ₂ O)	Пример 2 (0,95 ZnO)(1 Al ₂ O ₃) × × (3·10 ⁻⁴ Na ₂ O)	Пример 3 (0,95 ZnO) × × (1 Al ₂ O ₃)(1,5·10 ⁻²)	Пример 4 (0,80 ZnO) × × (1 Al ₂ O ₃)(1,5·10 ⁻³)	Пример 5 /сравнительный/ (1 ZnO)(1 Al ₂ O ₃)ZnAl ₂ O ₄
1	2	3	4	5	6
Исходный	0,5	2,3	2,0	2,3	2,2
1	0,51/~100/	1,27/55/	1,14/57/	1,52/67/	1,14/52/
2	0,51/~100/	1,20/52/	1,02/51/	1,25/54/	1,01/46/
3	0,51/~100/	1,13/49/	0,94/47/	1,20/52/	0,88/40/
8	0,50/~100/	0,76/33/	0,60/30/	0,93/40/	0,49/22/
9 /при 400°С/		1,2/52/	1,13/57	1,35/59/	1,0/45/