



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2006 00340**

(22) Data de depozit: **10.08.1999**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.04.2011** BOPI nr. **4/2011**

(30) Prioritate:

10.09.1998 US 09/150.573

(41) Data publicării cererii:

30.07.2007

BOPI nr. **7/2007**

(62) Divizată din cererea:

Nr. a **2001 00250**

(73) Titular:

• **CATALYTIC DISTILLATION
TECHNOLOGIES, 10100 BAY AREA
BOULEVARD, PASADENA, TX, US**

(72) Inventatori:

• **GILDERT GARY R., 10100 BAY AREA
BOULEVARD, PASADENA, TEXAS, US;**
• **GROTEN WILLIBRORD A., 10100 BAY
AREA BOULEVARD, PASADENA, TX, US;**
• **PUTMAN HUGH M., 10100 BAY AREA
BOULEVARD, PASADENA, TEXAS, US**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A. STR. ERMIL PANGRATTI
NR.35, SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 5779883

(54) PROCEDEU PENTRU HIDRODESULFURAREA PETROLULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru fracționarea și hidrotratarea simultană a unui flux de petrol integral. Procedeu conform invenției cuprinde: alimentarea hidrogenului și a petrolului într-un reactor cu pat fix, cu o singură trecere, care conține un catalizator de hidrodesulfurare, în care o parte dintre compușii cu sulf din petrol sunt transformați în H_2S ; alimentarea efluentului din respectivul reactor într-un reactor tip coloană de distilare, în care au loc, simultan, reacția de hidrodesulfurare și separarea petrolului într-un petrol cu interval de fierbere coborât și un petrol cu interval de fierbere ridicat; evacuarea petrolului cu interval de fierbere coborât, a H_2S și a hidrogenului nereacționat din respectivul reactor tip coloană de distilare, sub formă de

cap de distilare; evacuarea petrolului cu interval de fierbere ridicat, sub formă de produs de blaz; răcirea capului de distilare pentru condensarea petrolului cu interval de fierbere coborât și separarea acestuia de hidrogen și de H_2S ; returnarea unei porțiuni din respectivul petrol condensat, ca reflux la coloana de distilare; recircularea unei porțiuni din petrolul cu interval de fierbere ridicat, prin reactorul cu pat fix, cu o singură trecere, și reciclarea hidrogenului nereacționat de la capul de distilare la alimentarea reactorului cu pat fix.

Revendicări: 1

Figuri: 11



RO 123255 B1

Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru hidrodesulfurarea petrolului. Mai particular, un flux de petrol cu interval de fierbere integral este supus la o hidrodesulfurare și fracționare simultană, rezultând o fracție de petrol cu un interval de fierbere coborât și o fracție de petrol cu un interval de fierbere ridicat. Frațiile petroliere cu cele două intervale de fierbere sunt tratate separat în funcție de cantitatea de sulf din fiecare fracție și de utilizarea finală a fiecărei fracții.

Fluxurile de distilat petrolier conțin o mulțime de componente chimice organice. În general, fluxurile sunt definite prin intervalele lor de fierbere care determină compozițiile. Procesarea fluxurilor afectează și compoziția. De exemplu, produșii de la procesele de cracare catalitică sau de la cracarea termică conțin concentrații ridicate de produse olefinice, precum și produse saturate (alcani) și produse polinesaturate (diolefine). În plus, aceste componente pot fi reprezentate și de oricare dintre posibillii izomeri ai acestor compuși.

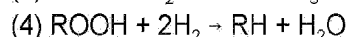
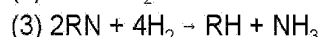
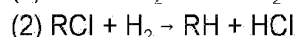
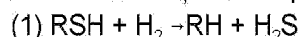
Compoziția petrolului netratat, așa cum vine de la distilarea primară, sau fluxul de petrol primar, este influențată de sursa primară. Frațiile petroliere din surse primare parafinice conțin preponderent catene liniare saturate sau compuși ciclici. Ca regulă generală, cea mai mare parte dintre așa numitele produse și fracții petroliere "dulci" (cu puțin sulf) sunt parafinice. Produsele brute naftenice conțin mai mult compuși nesaturați, ciclici și policiclici. Produsele brute cu conținuturi mai mari de sulf au tendința de a fi naftenice. Tratatamentul diferitelor fracții petroliere liniare poate diferi puțin în funcție de compoziția acestora, datorită sursei primare.

Petrolul reformat sau reformatele în general nu necesită tratament ulterior, exceptând poate o distilare sau o extracție cu solvent pentru separarea produselor aromatice valoroase. Frațiile petroliere reformate nu au practic impurități cu sulf, datorită condițiilor severe din procesul de pretratament a acestora și a procesului însuși.

Petrolul cracat, așa cum vine de la instalația de cracare catalitică, are o cifră octanică relativ ridicată, ca rezultat al conținutului de compuși olefinici și aromatici din acesta. În unele cazuri, această fracție poate contribui până la jumătate din benzina din rezervorul de rafinare, împreună cu o fracție semnificativă de octan.

Petrolul cracat catalitic (material cu interval de fierbere al benzinei) reprezintă în mod curent o parte semnificativă (~ 1/3) din benzina totală din Statele Unite ale Americii și furnizează cea mai mare parte a sulfului. Impuritățile de sulf pot necesita îndepărtarea, de regulă prin hidrotratament, în scopul de a respecta specificațiile de produs sau pentru a asigura îndeplinirea reglementărilor privind mediul înconjurător.

Metoda cea mai uzuală pentru îndepărtarea compușilor cu sulf este cea prin hidrodesulfurare (HDS) în care distilatul petrolier este trecut peste un catalizator solid aflat sub formă de particule, conținând un metal de hidrogenare depus pe un suport de alumină. Suplimentar, se alimentează cantități mari de hidrogen. Următoarele ecuații ilustrează reacțiile dintr-o instalație HDS tipică:



Condițiile tipice de operare pentru reacțiile HDS sunt:

Temperatura, °C (°F) 600-780

Presiune, $\times 10^6 \text{ N/m}^2$ (psig) 4,137-4,916 (600-3000)

Debit de reciclare H_2 , m^3/L (mSCF/bbl) 0,267-0,534 (1500-3000)

Completare cu H_2 proaspăt, SCF/bbl 0,1246-0,178 (700-1000)

După ce hidrotratamentul este complet, produsul poate fi fracționat sau pur și simplu supus detenției pentru evacuarea hidrogenului sulfurat și colectarea petrolului desulfurat astfel obținut.

RO 123255 B1

În afară de furnizarea componentelor de amestec cu conținut ridicat de octan, fracțiile petroliere cracate sunt deseori utilizate drept surse de olefine în alte procedee, cum ar fi în eterificări. Condițiile de hidrotratare a fracției de petrol pentru a îndepărta sulfurul au ca rezultat și o saturare a unor compuși olefinici din fracție, cu reducerea octanului și producând o pierdere a surselor de olefine.	1 3 5
S-au făcut diferite propuneri pentru îndepărtarea sulfurului cu păstrarea olefinelor dorite. Deși olefinele din petrolul cracat sunt în principal în fracția cu punct de fierbere scăzut din aceste fracții petroliere, iar impuritățile conținând sulf tind să se concentreze în fracția cu punct de fierbere ridicat, soluția cea mai uzuală este prefracționarea înainte de hidrotratare. Prefracționarea produce un petrol cu un interval de fierbere coborât, care fierbe în intervalul fracției C ₅ la aproximativ 121,1°C (250°F) și un petrol cu un interval de fierbere ridicat care fierbe în intervalul de aproximativ 121,1°C (250°F)...246,1°C (475°F).	7 9 11
Compușii cu sulf, ușori sau cu punct de fierbere coborât, predominanți, sunt mercaptanii, în timp ce compușii cu sulf grei sau cu punct de fierbere ridicat sunt tiofeni și alți compuși heterociclici. Separarea prin fracționare nu asigură îndepărtarea mercaptanilor. Totuși, în trecut mercaptanii se îndepărtau prin procedee oxidative care presupun spălarea cu produse caustice.	13 15 17
În brevetul US 5320742 este descrisă o combinație de îndepărtare oxidativă a mercaptanilor, urmată de fracționarea și hidrotratarea fracției grele. În îndepărtarea oxidativă a mercaptanilor, mercaptanii sunt transformați în disulfurile corespunzătoare.	19
Pe lângă tratarea fracției de petrol ușor pentru îndepărtarea mercaptanilor, în mod obișnuit, aceasta este utilizată ca flux de alimentare într-o instalație de reformare catalitică pentru creșterea cifrei octanice, dacă acest lucru este necesar. De asemenea, fracția ușoară poate fi supusă la o nouă separare pentru a îndepărta olefinele C ₅ valoroase (amilene), care sunt folosite în prepararea eterilor.	21 23 25
Din brevetul US 5779883 , este cunoscut un procedeu pentru hidrodesulfurarea fluxurilor de petrol, constând în contactarea unui flux de petrol, cu hidrogen, la o presiune parțială mai mică de 0,482*10 ⁶ N/m ² (70 psig), într-un reactor tip coloană de distilare conținând un catalizator de hidrodesulfurare, aflat sub forma unei structuri catalitice de distilare.	27 29
Procedeul pentru hidrodesulfurarea petrolului, conform invenției, cuprinde:	31
(a) alimentarea hidrogenului și petrolului într-un reactor cu pat fix cu o singură trecere, conținând un catalizator de hidrodesulfurare;	33
(b) alimentarea efluentului din respectivul reactor cu pat fix cu o singură trecere, într-un reactor tip coloană de distilare;	35
(c) efectuarea simultană în respectivul reactor tip coloană de distilare a:	
(i) contactării petrolului cu intervalul de fierbere integral și a hidrogenului, cu un catalizator de hidrodesulfurare; și a	37
(ii) separării respectivului petrol, într-un petrol cu un interval de fierbere coborât și un petrol cu interval de fierbere ridicat;	39
(d) evacuarea respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât, H ₂ S și hidrogenului nereacționat din respectivul reactor tip coloană de distilare, sub formă de cap de distilare;	41 43
(e) evacuarea respectivului petrol cu interval de fierbere ridicat din reactorul tip coloană de distilare sub formă de produs de blaz;	45
(f) răcirea respectivului cap de distilare pentru condensarea respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât și separarea lui de hidrogen și H ₂ S;	47

(g) returnarea unei porțiuni a respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât condensat la coloana de distilare, ca reflux;

(h) recircularea unei porțiuni a respectivului petrol cu interval de fierbere ridicat prin reactorul cu pat fix cu o singură trecere;

(i) reciclarea hidrogenului nereacționat de la respectivul cap de distilare, la reactorul cu pat fix cu o singură trecere, cu respectiva alimentare de petrol.

Un avantaj al prezentei invenții constă în aceea că sulful poate fi îndepărtat din fracția de olefine ușoare a fluxului, la o fracție mai grea a fluxului, fără niciun fel de pierderi substanțiale de olefine. Substanțial, tot sulful din fracția grea este transformat în H_2S prin hidrosulfurare și imediat îndepărtat prin distilare de hidrocarburi.

Într-o expunere concisă, prezenta invenție utilizează un utilaj de fracționare a petrolului sub formă de coloană de distilare reactor, pentru a trata o porțiune sau tot petrolul pentru a îndepărta compușii cu sulf organici, care sunt conținuți în acestea. Catalizatorul este plasat în coloana de distilare reactor, astfel că porțiunea de petrol aleasă este contactată cu catalizatorul și supusă tratării. Catalizatorul poate fi plasat în secțiunea de rectificare pentru a trata numai componentele cu interval de fierbere coborât, în secțiunea de stripare pentru a trata numai componentele cu interval de fierbere ridicat, sau pe întreaga lungime a coloanei, pentru a trata petrolul extensiv. În plus, coloana de distilare reactor poate fi combinată cu reactoare cu pat fix cu o singură trecere standard sau o altă coloană de distilare reactor pentru un tratament fin.

Așa cum este utilizat în prezenta invenție, termenul "coloană de distilare reactor" reprezintă un reactor tip coloană de distilare, care conține și catalizator, astfel că reacția și distilarea se desfășoară concomitent în coloană.

Într-o formă de realizare preferată, catalizatorul este preparat sub formă de umplutură de distilare și servește atât drept catalizator, cât și ca umplutură de distilare.

Fig. 1 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei forme de realizare a invenției, având un pat de catalizator într-un reactor tip coloană de distilare/utilaj de fracționare a petrolului care este utilizat pentru tratarea numai a componentelor grele.

Fig. 2 reprezintă o schemă de flux simplificată într-o variantă de realizare a fig. 1, având două paturi de catalizator într-un reactor tip coloană de distilare/utilaj de fracționare a petrolului, care este utilizat pentru tratarea petrolului cu interval de fierbere integral.

Fig. 3 reprezintă o schemă de flux simplificată într-o variantă a fig. 2, având două paturi de catalizator într-un reactor tip coloană de distilare/utilaj de fracționare a petrolului, care este utilizat pentru tratarea petrolului cu interval de fierbere integral și petrolul greu este îndepărtat direct de sub patul de catalizator inferior.

Fig. 4 reprezintă o schemă de flux simplificată într-o variantă de realizare a fig. 3, având un pat de catalizator continuu într-un reactor tip coloană de distilare/utilaj de fracționare a petrolului, care este utilizat pentru tratarea petrolului cu interval de fierbere integral și petrolul greu este îndepărtat într-un punct aflat mai sus în coloană decât în fig. 3.

Fig. 5 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări conform invenției, în care este un singur pat de catalizator în secțiunea de rectificare într-un reactor tip coloană de distilare/utilaj de fracționare a petrolului, care este utilizat pentru tratarea numai a petrolului ușor și petrolul greu este tratat într-un reactor de tip convențional.

Fig. 6 reprezintă o schemă de flux simplificată a altei realizări conform invenției, în care un reactor frontal convențional este utilizat ca un pat de siguranță pentru reactorul tip coloană de distilare/utilaj de fracționare care este utilizat pentru tratarea petrolului integral.

RO 123255 B1

Fig. 7 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări similare celei din fig. 5, în care reactorul tip coloană de distilare/utilajul de fracționare a petrolului este utilizat pentru tratarea numai a petrolului ușor, iar petrolul greu este tratat într-o coloană de distilare reactor separată.

Fig. 8 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări similare celei din fig. 5, în care reactorul tip coloană de distilare/utilajul de fracționare a petrolului este utilizat pentru tratarea numai a petrolului ușor, iar petrolul greu este tratat într-un reactor convențional.

Fig. 9 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei variante a realizării din fig. 8, în care reactorul tip coloană de distilare/utilajul de fracționare a petrolului este utilizat pentru tratarea numai a petrolului ușor, iar petrolul greu este tratat într-un reactor tip coloană de distilare separată, având un pat de siguranță convențional, cu reciclarea produsului de blaz de la coloana de distilare reactor separată prin patul de siguranță.

Fig. 10 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări alternative conform invenției, similară celei din fig. 9, în care într-un reactor tip coloană de distilare/utilajul de fracționare a petrolului este utilizat numai pentru tratarea a petrolului ușor, iar petrolul greu este tratat inițial într-un reactor cu pat de siguranță și apoi în final într-un reactor tip coloană de distilare, separat.

Fig. 11 reprezintă o schemă de flux simplificată a altei realizări conform invenției, în care reactorul tip coloană de distilare/utilajul de fracționare a petrolului este utilizat pentru tratarea numai a petrolului ușor, iar petrolul greu este tratat într-un reactor tip coloană de distilare separat, cu finisarea fracțiilor de vârf de la coloana de distilare separată într-un reactor standard cu o singură trecere.

Fluxul de alimentare în proces cuprinde o fracție de petrol care conține sulf care fierbe în intervalul de fierbere al benzinei. Fluxurile de alimentare de acest tip includ fracțiile petroliere ușoare având un interval de fierbere a C_5 de 165,6° C (330°F) și fracții petroliere cu interval integral având un interval de fierbere a C_5 la 215,6°C (420°F). În general, procedeul este util pentru un material cu interval de fierbere al petrolului din producții de cracare catalitică, deoarece aceștia conțin olefinele dorite și compușii cu sulf nedoriti. Fracțiile petroliere primare au foarte puține produse olefinice, și în afara cazului în care sursa brută este "sulfuroasă", foarte puțin sulf.

Conținutul de sulf al fracțiilor cracate catalitic depinde de conținutul de sulf al fluxului de alimentare în utilajul de cracare, precum și de intervalul de fierbere al fracției selectate utilizată ca flux de alimentare în proces. Fracțiile ușoare au un conținut mai mic de sulf decât fracțiile cu puncte de fierbere mai mari. Partea frontală a petrolului conține în cea mai mare parte olefine cu cifra octanică ridicată, dar relativ puțin sulf. Componentele cu sulf în partea frontală sunt în principal mercaptani și exemplele tipice de astfel de compuși sunt: metil mercaptan (p.f. 6,11°C sau 43°F), etil mercaptan (p.f. 37,22 sau 99°F), n-propil mercaptan (p.f. 67,78°C sau 154°F), izo-propil mercaptan (p.f. 57,22...60°C sau 135-140°F), izo-butil mercaptan (p.f. 87,78°C sau 190°F), terț-butil mercaptan (p.f. 63,89°C sau 147°F), n-butil mercaptan (p.f. 97,78°C sau 208°F), sec-butil mercaptan (p.f. 95°C sau 203°F), izo-amil mercaptan (p.f. 121,1°C sau 250°F), n-amil mercaptan (p.f. 126,1°C sau 259°F), α -metilbutil mercaptan (p.f. 117,2°C sau 234°F), α -etilpropil mercaptan (p.f. 145°C sau 293°F), n-hexil mercaptan (p.f. 151,1°C sau 304°F), 2-mercapto hexan (p.f. 140°C sau 284°F) și 3-mercapto hexan (p.f. 57,22°C sau 135°F). Compușii cu sulf tipici determinați în fracția cu punct de fierbere ridicat includ mercaptani mai grei, tiofen sulfuri și disulfuri.

RO 123255 B1

1 Reacția compușilor organici cu sulf dintr-un flux de rafinare cu hidrogenul, în prezența
unui catalizator, pentru a forma H_2S , este de regulă numită - hidrodesulfurare. Hidrotratarea
3 este un termen mai larg, care include saturarea olefinelor și substanțelor aromatice și reacția
compușilor organici cu azot cu formare de amoniac. Totuși, hidrodesulfurarea este inclusă,
5 și este uneori denumită simplu, hidrotratare.

Catalizatorii care sunt folosiți pentru reacția de hidrodesulfurare includ metalele din
7 Grupa a VIII-a, cum ar fi cobalt, nichel, paladiu, singure sau în combinație cu alte metale,
cum ar fi molibden sau wolfram, pe un suport adecvat, care poate fi alumină, silica-alumină,
9 titania-zirconia sau altele asemenea. În mod normal, metalele sunt prezente sub formă de
oxizi metalici depuși pe extrudate sau sfere și sub această formă nu sunt, în general, folosiți
11 ca umpluturi de distilare.

Catalizatorii conțin componente ale metalelor din Grupele V, VIB, VIII din Tabelul
13 Periodic sau amestecuri ale acestora. Utilizarea sistemului de distilare reduce dezactivarea
și asigură funcționări mai lungi față de unitățile de hidrogenare în pat fix din stadiul tehnicii.
15 Metalele din grupa VIII conferă o activitate medie globală crescută. Se preferă catalizatorii
care conțin un metal din grupa VIB, cum ar fi molibden și din grupa a VIII-a, cum ar fi cobalt
sau nichel. Catalizatorii adecvați pentru reacția de hidrodesulfurare includ cobalt-molibden,
17 nichel-molibden și nichel-wolfram. Metalele sunt în general prezente sub formă de oxizi
depuși pe un suport neutru, cum ar fi alumină, silica-alumină ș.a. Metalele sunt reduse la
19 sulfură, fie în timpul utilizării, fie înainte de utilizare, prin expunere la fluxuri conținând
compuși cu sulf. Catalizatorul poate, de asemenea, cataliza hidrogenarea olefinelor și
21 poliolefinelor conținute în petrolul ușor cracat și conduce la un grad mai mic de izomerizare
a unora dintre monoolefine. Hidrogenarea, în special cea a monoolefinelor din fracția ușoară
23 poate să nu fie dorită.

25 Proprietățile unui catalizator de hidrodesulfurare tipic sunt prezentate în continuare
în tabelul care urmează.

Tabel

Producător	Criterion Catalyst Co.
Denumire	C-448
Formă	Extrudat cu trei-fețe
Dimensiunea nominală	1,2 mm diametru
Metal, % în greutate	
Cobalt	2-5%
Molibden	5-20%
Suport	Alumină

37 Catalizatorul este, de regulă, sub formă de extrudat, cu un diametru de 3,175, 1,575
sau 0,787 mm (1/8, 1/16, sau 1/32 inch) și un raport L/D de 1,5 la 10. Catalizatorul poate fi,
39 de asemenea, sub formă de sfere având aceleași diametre. Acestea pot încărcate fi direct
în reactoarele cu pat fix cu o singură trecere standard, care includ suporturi și structuri pentru
41 distribuția reactanților. Totuși, datorită formei regulate a acestora, ele formează o masă prea
compactă și trebuie preparate sub formă de umplutură de distilare catalitică. Umplutura de
43 distilare catalitică trebuie să fie capabilă să funcționeze ca un catalizator și ca mediu de

RO 123255 B1

transfer de masă. Catalizatorul trebuie să fie depus în mod corespunzător și dispus în coloană ca să acționeze ca o umplutură de distilare catalitică. Într-o formă de realizare preferată, catalizatorul este dispus într-o structură de sită țesută din sârmă, după cum se descrie în brevetul **US 5266546**, care este inclus în prezenta descriere prin referință. Mai preferat, catalizatorul este conținut într-o multitudine de tuburi de sită de sârmă închise la capăt și dispuse pe o foaie de țesătură de sârmă. Foaia și tuburile sunt apoi rulate într-un pachet pentru încărcare în coloana de distilare reactor. Această formă de realizare este descrisă în brevetul **US 5431890**, care este inclus în prezenta descriere prin referință. Alte umpluturi de distilare catalitice folosite pentru scopul dat au fost descrise în brevetele **US 4731229**, **5073236**, **5431890** și **5730843**, care sunt de asemenea incluse în prezenta descriere prin referință.

Condițiile de reacție numai pentru îndepărtarea sulfului într-un reactor cu pat fix cu o singură trecere standard sunt în intervalul 260...371,1°C (500-700°F), la presiuni între (2,455-6,895)*10⁶ N/m² (400-1000 psig). Timpii de staționare exprimați ca viteză spațială orară de lichid sunt în general între 1,0 și 10. Petrolul într-o reacție în pat fix cu o singură trecere poate fi în fază lichidă sau în fază gazoasă, în funcție de temperatură și presiune, astfel încât presiunea totală și debitul de hidrogen gazos să fie ajustate pentru a atinge presiuni parțiale de hidrogen în intervalul (0,6895-4,82)*10⁶ N/m² (100-700 psig). Modul de operare în hidrodesulfurarea în pat fix cu o singură trecere este de altfel binecunoscut în stadiul tehnicii.

Condițiile adecvate pentru desulfurarea petrolului într-o coloană de distilare reactor sunt foarte diferite față de cele dintr-un reactor cu pat percolant standard, în special în ceea ce privește presiune totală și presiunea parțială de hidrogen. Condițiile tipice în zona de distilare cu reacție dintr-o coloană de distilare reactor pentru hidrodesulfurarea petrolului sunt:

Temperatură	232,2...371,1°C (450-700°F)	
Presiune totală	(0,517-2,068)*10 ⁶ N/m ² (75-300 psig)	
Presiune parțială H ₂	(0,0414-2,068)*10 ⁶ N/m ² (6-75 psig)	
LHSV a petrolului	aproximativ 1-5	
Debit H ₂	1,78* 10 ⁻³ -0,178 m ³ /L (10-1000 SCFB)	

Operarea reactorului tip coloană de distilare are loc atât în faza lichidă, cât și în cea de vapori din zona de reacție cu distilare. O parte considerabilă din vapori este hidrogen, în timp ce o parte este reprezentată de hidrocarburi în stare de vapori din fracția de petrol. Separarea poate constitui o a doua etapă.

Fără a limita sfera de protecție a invenției, se presupune că mecanismul care determină eficiența procedurii prezent constă în condensarea unei părți a vaporilor în sistemul de reacție, ceea ce duce la includerea unei cantități suficiente de hidrogen în condensatul lichid, cu obținerea unui contact intim necesar între hidrogen și compușii cu sulf în prezența catalizatorului, pentru a conduce la hidrogenarea acestora. În particular, speciile cu sulf se concentrează în lichid, în timp ce olefinele și H₂S se concentrează în vapori, favorizând conversii ridicate a compușilor cu sulf, în condițiile unor conversii mici ale speciilor olefinice.

Rezultatul operării procesului în reactorul tip coloană de distilare constă în aceea că se pot folosi presiuni parțiale de hidrogen mai joase (și prin urmare și presiuni totale mai joase). Ca în orice distilare, există un gradient de temperatură în coloana de distilare reactor. Temperatura la capătul inferior al reactorului conține produse cu temperaturi de fierbere mai mari și prin urmare aici este o temperatură mai mare decât la capătul superior al coloanei. Fracția cu punct de fierbere coborât, care conține compuși cu sulf ce se pot îndepărta mult

RO 123255 B1

mai repede, este supusă acțiunii unor temperaturi inferioare la vârful coloanei, ceea ce conferă selectivitate mai mare, adică, mai puține reacții de hidrocracare sau de saturare a compuşilor olefinici doriți. Frația cu temperatură de fierbere ridicată este supusă acțiunii unor temperaturi mai mari în capătul inferior al reactorului tip coloană distilare, conducând la cracarea compuşilor ciclici conținând sulf și la hidrogenarea sulfului.

Se consideră că în coloana de distilare de față, desfășurarea reacției prezintă un avantaj în primul rând deoarece reacția are loc simultan cu distilarea, produșii de reacție inițiali și fluxurile de alte componente fiind îndepărtate din zona de reacție cât mai repede posibil, reducând probabilitatea reacțiilor secundare. Pe de altă parte, deoarece toate componentele sunt la fierbere, temperatura de reacție este controlată prin punctul de fierbere al amestecului la presiunea sistemului. Căldura de reacție provoacă o fierbere mai intensă, dar nu conduce la creșterea temperaturii la o presiune dată. Ca rezultat, un control mai mare al vitezei de reacție și al distribuției produșilor poate fi atins prin reglarea presiunii sistemului. Un alt avantaj al acestei reacții din coloana de distilare este efectul de spălare pe care refluxul interior îl are asupra catalizatorului, prin aceasta reducând formarea de polimer și cocsarea.

În sfârșit, hidrogenul care se deplasează în sus acționează ca agent de stripare ajutând la îndepărtarea H_2S care este produs în zona de reacție a distilării.

Figurile atașate prezintă diferite scheme de procesare pentru obținerea unor rezultate particulare. În figuri, aceleași elemente au fost denumite la fel. Trebuie remarcat că rearanjarea elementelor în diferite forme de realizare este totdeauna direcționată spre separarea fracțiilor petroliere și reducerea compuşilor organici cu sulf.

În fig. 1 catalizatorul **12a** este încărcat numai în secțiunea de stripare **12** din aparatul **10** de fracționare al petrolului configurat sub formă reactor tip coloană de distilare. Alimentarea petrolului în reactorul **10** tip coloană de distilare se realizează mai sus de secțiunea de stripare printr-o conductă **1** și este amestecat cu hidrogenul din conducta **2**. Secțiunea de rectificare **14** este fără catalizator, pentru a preveni componentele ușoare de a fi supuse catalizatorului de hidrodesulfurare și a preveni saturarea nedorită a olefinelor. Petrolul ușor este adus la fierbere în secțiunea de rectificare **14** și îndepărtat împreună cu hidrogenul nereacționat și H_2S sub formă de cap de distilare, prin conducta **3**. Petrolul ușor este condensat în condensatorul **20** și separat de hidrogen și H_2S și alte produse ușoare, în vasul de stocare/separare **30**. Produsele ușoare necondensate sunt îndepărtate din separatorul **30** prin conducta **19** și trecute printr-o coloană cu talere **50**, unde orice lichid (antrenat sau ulterior condensat) este îndepărtat prin conducta **8** și amestecat cu petrolul ușor din conducta **7**. Lichidul din separator este evacuat prin conducta **5**, o fracție fiind returnată la coloana de distilare reactor sub formă de reflux prin conducta **6**. Produsul petrolier este evacuat prin conducta **7**. Frația de petrol greu este supusă la hidrodesulfurare pe catalizatorul **12a** din secțiunea de stripare și este evacuată sub formă de produs de blaz prin conducta **13**. O porțiune din produsul de blaz este recirculată prin refierbătorul **40** prin conductele **21** și **17**. Produsul de petrol greu este evacuat prin conducta **15**. Cea mai mare parte din gazul din coloana cu talere **50** este recomprimat și reciclat la refierbătorul **40** prin conducta **11**. Poate fi prevăzută o purjă pentru a preveni formarea de hidrocarburi inerte prezente în mod normal în fluxurile de hidrogen de rafinărie și pentru a îndepărta o parte din H_2S .

Condițiile de operare preferate și rezultatele obținute din coloana de distilare reactor din fig. 1 sunt după cum urmează:

Presiune	$(0,689-2,068) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (100-300 psig)
Debit H_2	0,849- 2,836 m^3/h (30-1000 scfb)
Presiune parțială H_2	$(0,0069-0,413) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (1-60 psi)

RO 123255 B1

LHSV	0,2-5,0	1
% HDS	98	
O altă realizare este prezentată în fig. 2. Această realizare diferă de cea din fig. 1		3
numai prin includerea unui pat de catalizator 14a în secțiunea de rectificare 14 . Restul		
descrierii este identic cu cel din fig. 1. Catalizatorul în patul superior poate fi ales astfel încât		5
să fie mai puțin activ pentru ca monoolefinele să nu fie hidrogenate sau poate fi același ca		
cel din partea inferioară și să fie utilizat pentru hidrogenarea olefinelor, dacă sunt prezente.		7
Condițiile de operare preferate și rezultatele obținute în coloana de distilare reactor din fig. 2		
sunt după cum urmează:		9
Presiune	$(0,689-2,068) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (100-300) psig	
Debit H_2	0,849- 2,836 m^3/h 30-1000 scfb	11
Presiune parțială H_2	$(0,0069-0,413) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (1-60) psi	
% HDS	50-97	13
WHSV	0,2-5,0	
A treia realizare este prezentată în fig. 3, care diferă foarte puțin de cea prezentată		15
în fig. 2. O mare parte din secțiunea inferioară 16 a secțiunii de stripare nu are catalizator și		
produsul de petrol greu este evacuat într-un flux lateral, prin conducta 19 . Cea mai mare		17
parte din produsul de blaz este recirculată prin reținerătorul 40 prin conducta 21 . Un produs		
de coadă, care are temperatură de fierbere mai mare decât fracția grea dorită, este evacuat		19
ca produs de blaz prin conducta 13 , pentru a preveni formarea de produse grele în sistem.		
Avantajul acestui procedeu constă în aceea că produsele cu temperatura de fierbere cea mai		21
întăită care conțin compuși cu sulf refractari sunt evacuate în produsul de coadă.		
Referitor la fig. 4, se prezintă un procedeu similar cu cel din fig. 3. Patul de catalizator		23
12a este dispus continuu între secțiunea de stripare 12 și secțiunea de rectificare 14 . Petrolul		
greu este evacuat ca flux lateral prin conducta 23 , imediat de sub secțiunea de rectificare.		25
La fel ca în fig. 3, este evacuat un produs de coadă sub formă de produs de blaz prin		
conducta 13 , pentru a preveni formarea de produși grei și îndepărtarea compușilor de sulf		27
refractari.		
Fig. 5 prezintă o formă de realizare folosită atunci când conținutul de sulf din fracția		29
greă este astfel încât aceasta necesită tratarea în condiții semnificativ diferite decât cele din		
aparatură de fracționare. Patul de catalizator 14a este plasat în secțiunea de rectificare 14 ,		31
secțiunea de stripare 12 fiind liberă. Alimentarea se face sub secțiunea de rectificare 14 .		
Produsul de blaz de la încălzitorul 40 , nerecirculat în coloană, este alimentat într-un reactor		33
60 cu pat fix, cu o singură trecere, conținând un pat de catalizator de hidrodesulfurare 62 .		
Efluentul este trecut printr-un separator 70 de presiune ridicată, de unde petrolul greu este		35
evacuat prin conducta 23 . Vaporii din separatorul de presiune ridicată sunt reciclați la		
secțiunea de stripare 12 prin conducta 25 .		37
În fig. 6, reactorul 60 cu pat fix, cu o singură trecere, conținând patul de catalizator		
62 , este plasat în amonte față de coloana de distilare reactor 10 . În acest caz, reactorul 10		39
tip coloană de distilare acționează ca un reactor de finisare și reactorul 60 cu pat fix poate		
acționa ca un pat de siguranță. Reactorul cu pat de siguranță poate fi mult mai repede		41
reîncărcat cu catalizator de hidrodesulfurare sau regenerat decât reactorul 10 tip coloană de		
distilare.		43
Fig. 7 descrie un procedeu similar cu cel prezentat în fig. 5, exceptând faptul că		
reactorul final 60 , pentru fluxul de petrol greu de blaz, reprezintă o a doua coloană de		45
distilare reactor 60 cu două paturi de catalizator 62 și 64 . Produsul de petrol greu de blaz de		
la primul reactor 10 tip coloană de distilare este alimentat în a doua coloană de distilare		47
reactor 60 , sub patul din secțiunea de rectificare 62 și deasupra patului din secțiune de		
stripare 64 , prin conducta 15 . Hidrogenul pentru a doua coloană de distilare reactor 60 este		49

RO 123255 B1

adăugat la fluxul de gaz de reciclu **29** prin conducta **41** pentru producerea unui flux combinat în conducta **43**. Al doilea reactor **60**, tip coloană de distilare, include toate echipamentele auxiliare, ca și primul reactor **10**, tip coloană de distilare, incluzând un condensator **50**, un vas de stocare/separare **70**, o coloană cu talere **90** și un re fierbător **80**. Produsul de petrol greu este evacuat sub formă de cap de distilare prin conducta **17** la condensator, trece în vasul de stocare/separare **70** prin conducta **47** și este evacuat din vasul de stocare/separare prin conducta **23** și amestecat cu lichidul din coloana cu talere din conducta **31** în conducta de produs **33**. Gazul din vasul de stocare/separare **70** este trimis prin conducta **49** la coloana cu talere **90**, unde lichidul este evacuat prin conducta **31**, înainte de recomprimare și reciclu prin conductele **25** și **29**. Se face o mică purjă **27**, pentru a preveni formarea de produse inerte în sistem. Cea mai mare parte din produsul de blaz este amestecată cu hidrogen de reciclu în conducta **37** și recirculată prin re fierbătorul **80**. Un produs de coadă este evacuat prin conductele **35** și **39**, pentru a preveni formarea de produse grele în sistem. Condițiile de operare preferate pentru cele două coloane de distilare reactoare din fig. 7 sunt următoarele:

	coloana 1 (10)	coloana 2 (60)
Presiune $\cdot 10^6$ N/m ²	0,172-0,862; (25-125 psig)	0,689-2,068; (100-3000 psig)
Debit H ₂	(5,34-53,4) $\cdot 10^{-4}$ m ³ /L 30-300 scfb	0,849- 2,836 m ³ /h (30-1000 scfb)
Presiune parțială H ₂	(0,0034-0,0689) $\cdot 10^6$ N/m ² 0,5-10 psi	(0,0069-0,413) $\cdot 10^6$ N/m ² 1-60 psi
% HDS	85-95 (OH's)	50-98
WHSV	0,2-5,0	0,2-5,0

Procedeul prezentat în fig. 8 este similar cu cel din fig. 5, cu excepția faptului că fluxul de alimentare în reactorul cu pat fix cu o singură trecere este încălzit în propriul fierbător **80**. Efluentul din reactorul **60** este trimis prin conducta **33** la condensatorul **50** și de acolo la vasul de stocare/separare **70** și lichidul este evacuat prin conducta **23**. Gazul din vasul de stocare/separare este trimis prin conducta **35** și este răcit în răcitorul **100**, înainte de a fi trimis la o coloană cu talere **90**. Vaporii din coloana cu talere sunt trimiși prin conducta **25** și majoritatea se recirculă prin conducta **29**. Hidrogenul este adăugat la reciclu în cantitatea necesară prin conducta **41** și fluxul combinat este alimentat în fierbător prin conducta **43**. Lichidul de la coloana cu talere este trimis prin conducta **31** și amestecat cu produsul de petrol greu în conducta **23** și evacuat prin conducta **33**.

Fig. 9 prezintă a variantă a procedeului din fig. 8, care include un reactor cu pat fix **100**, ce acționează ca un pat de siguranță în fața celei de-a doua coloane de distilare reactor **60**, având tot echipamentul auxiliar necesar, incluzând condensatorul de cap **50**, vasul de stocare/separare **70** și coloana cu talere **90**. Fierbătorul **80** pentru reactorul cu pat fix cu o singură trecere **100** acționează ca re fierbător pentru reactorul de tip coloană de distilare, preluând o parte din produsul de blaz din conducta **35** și recirculând-o prin conducta **37**. Prin conducta **39** este trimis un produs de coadă, pentru a preveni formarea de produse grele în sistem. Produsul de petrol greu este preluat sub formă de cap de distilare din al doilea reactor **60** de tip coloană de distilare, prin conducta **17** și condensat în condensatorul **50** și colectat în vasul de stocare/separare **70**. Gazul din vasul de stocare/separare este trimis prin conducta **49** la o coloană cu talere **90**, pentru a îndepărta toate produsele lichide conținute

RO 123255 B1

În acesta. Cea mai mare parte din gazul de la coloana cu talere din conducta **25** este 1
reciclată prin conducta **29**. O porțiune mai mică este purjată prin conducta **27**, pentru a 3
preveni formarea de produse inerte. O parte din produsul de petrol greu este returnată sub 3
formă de reflux prin conducta **45**. Lichidul este preluat din coloana cu talere **90** prin conducta 5
31 și amestecat cu produsul de petrol greu din conducta **23** și evacuat prin conducta **33**. Prin 5
conducta **41** se completează cu hidrogen atât cât este necesar și amestecat cu reciclul în 7
conducta **43** și alimentat la încălzitorul **80**. 7

În fig. 10 este prezentat un procedeu similar cu cel prezentat în fig. 9. În acest caz, 9
totuși nu există niciun reciclu de vapori de vârf. Al doilea reactor **60** de tip coloană de distilare 9
are patul ei de catalizator **62**, dispus numai în zona de stripare, pentru a trata numai fracția 11
cea mai grea din petrolul greu. 11

O ultimă formă de realizare este prezentată în fig. 11 care, de asemenea, este 13
similară cu cea prezentată în fig. 7, cu excepția faptului că capul de distilare de la a doua 13
coloană de distilare reactor este tratat într-un reactor cu pat fix cu o singură trecere standard 15
100, conținând un pat de catalizator **112** care are rol de reactor final. 15

În multe forme de realizare, hidrogenul este reciclat în reactoare. Purjele pot fi 17
suficiente pentru a menține nivelurile de H_2S suficient de scăzute pentru reacție. 17

Totuși, dacă se dorește, gazul reciclat poate fi purificat folosind metode convenționale 19
pentru a îndepărta H_2S . 19

Invenția prezintă un montaj flexibil pentru tratarea diferitelor fracții petroliere, utilizând 21
o coloană de distilare reactor/aparat de fracționare al petrolului și reactoare auxiliare. 21

3 Procedeu pentru hidrodesulfurarea petrolului, **caracterizat prin aceea că acesta**
cuprinde:

5 (a) alimentarea hidrogenului și petrolului într-un reactor cu pat fix cu o singură
trecere, conținând un catalizator de hidrodesulfurare;

7 (b) alimentarea efluentului din respectivul reactor cu pat fix cu o singură trecere, într-
un reactor tip coloană de distilare;

9 (c) efectuarea simultană în respectivul reactor tip coloană de distilare a:

11 (i) contactării petrolului cu intervalul de fierbere integral și a hidrogenului, cu un
catalizator de hidrodesulfurare; și a

13 (ii) separării respectivului petrol, într-un petrol cu un interval de fierbere coborât și un
petrol cu interval de fierbere ridicat;

15 (d) evacuarea respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât, H_2S și
hidrogenului nereacționat din respectivul reactor tip coloană de distilare, sub formă de cap
de distilare;

17 (e) evacuarea respectivului petrol cu interval de fierbere ridicat din reactorul tip
coloană de distilare sub formă de produs de blaz;

19 (f) răcirea respectivului cap de distilare pentru condensarea respectivului petrol cu
un interval de fierbere coborât și separarea lui de hidrogen și H_2S ;

21 (g) returnarea unei porțiuni a respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât
condensat la coloana de distilare, ca reflux;

23 (h) recircularea unei porțiuni a respectivului petrol cu interval de fierbere ridicat prin
reactorul cu pat fix cu o singură trecere;

25 (i) reciclarea hidrogenului nereacționat de la respectivul cap de distilare, la reactorul
cu pat fix cu o singură trecere, cu respectiva alimentare de petrol.

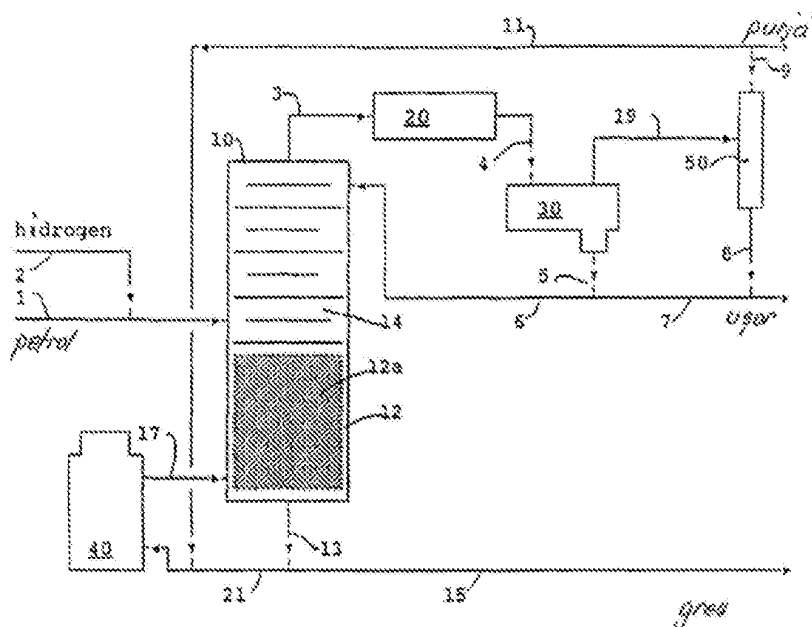


Fig. 1

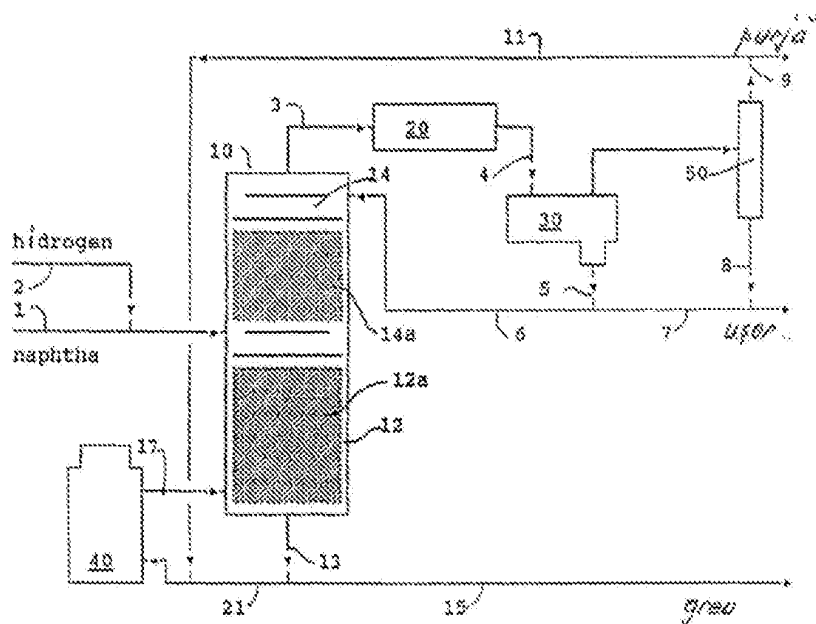


Fig. 2

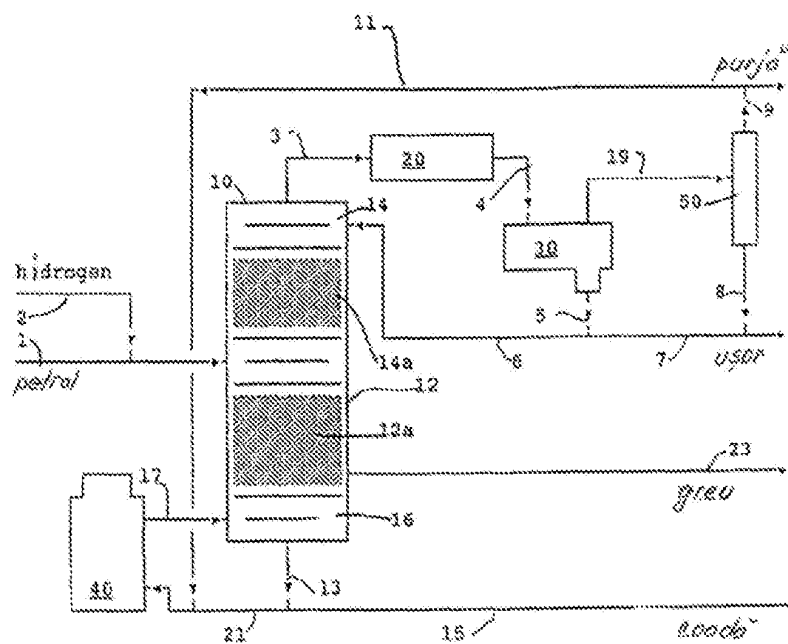


Fig. 3

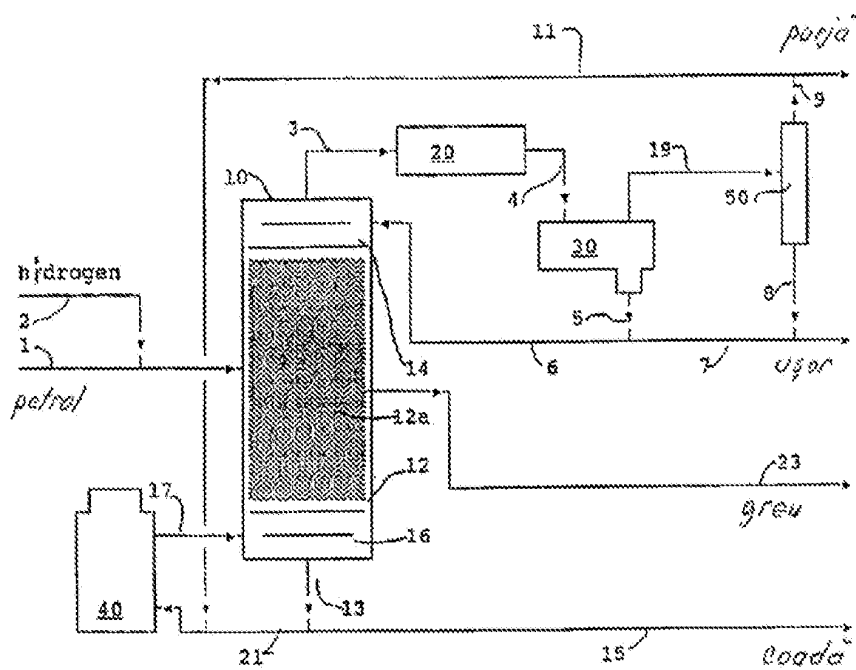


Fig. 4

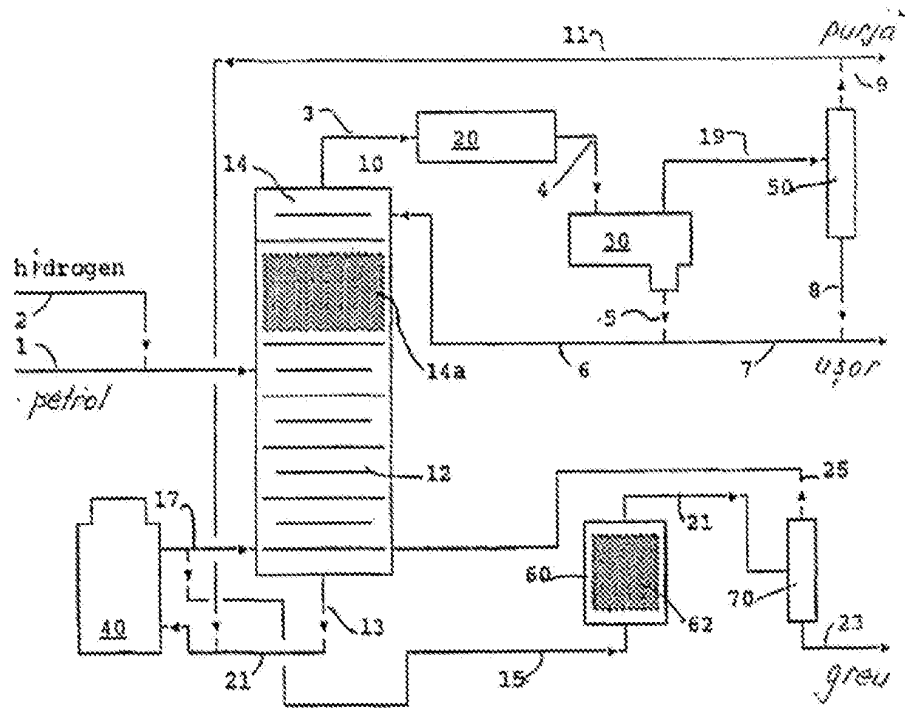


Fig. 5

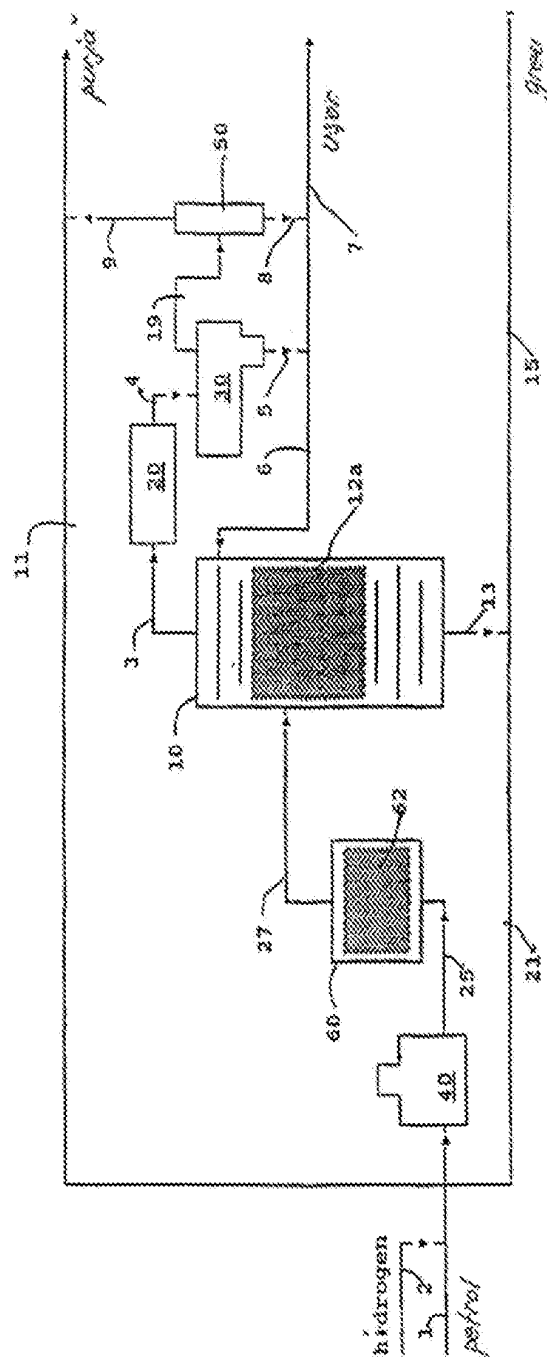


Fig. 6

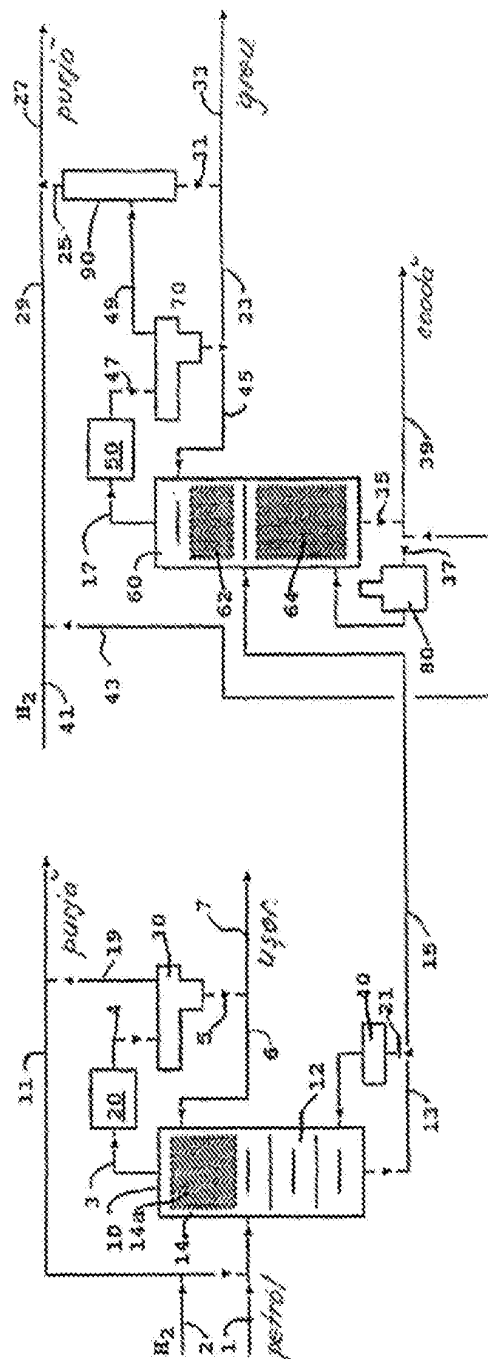


Fig. 7

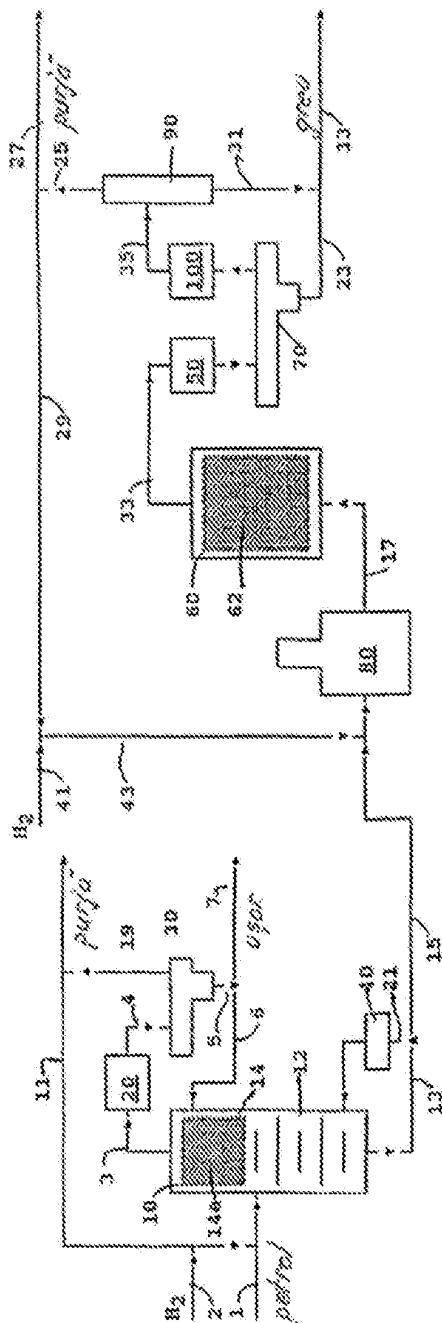


Fig. 8

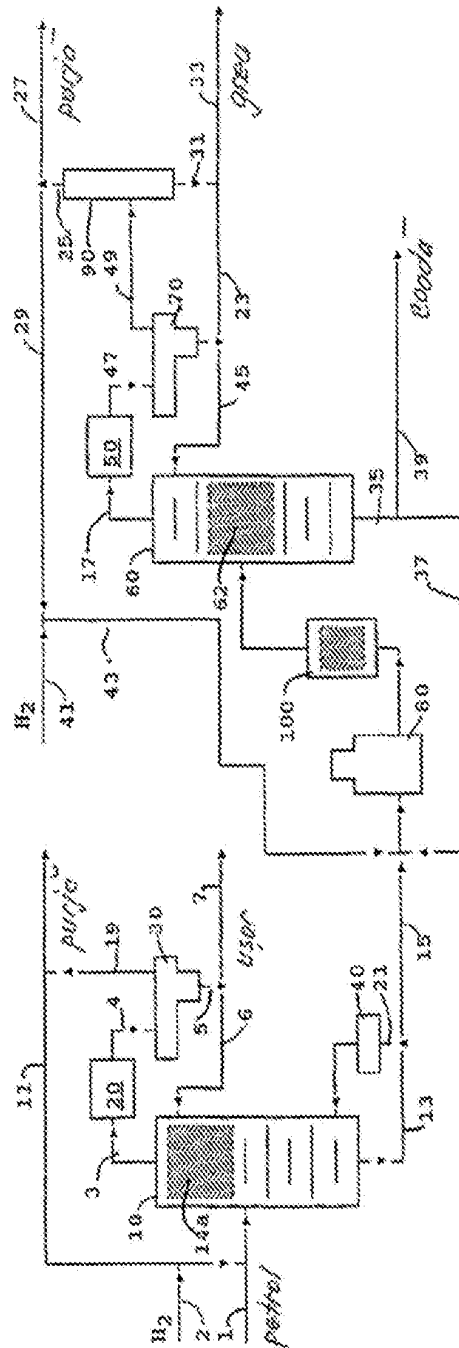


Fig. 9

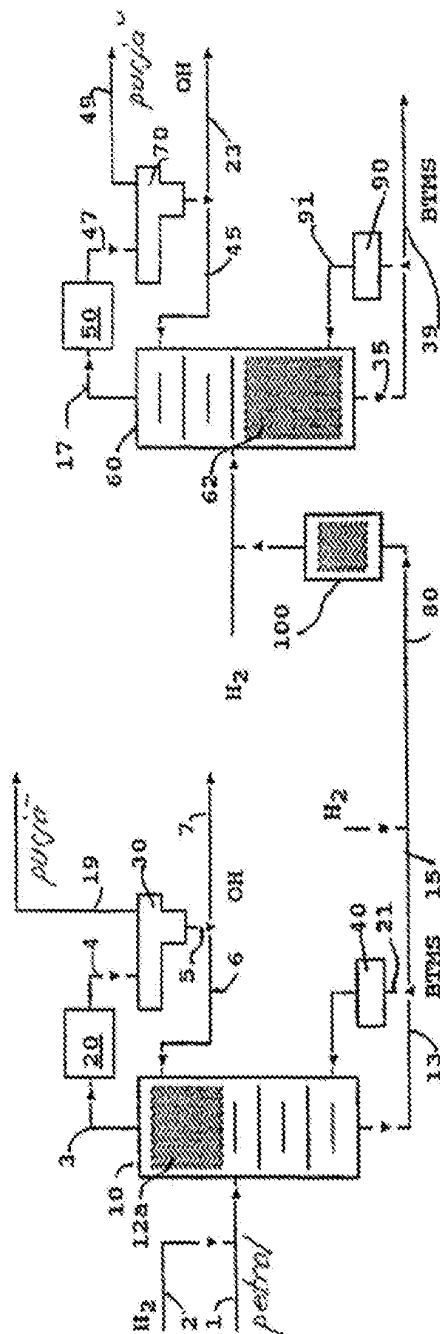


Fig. 10

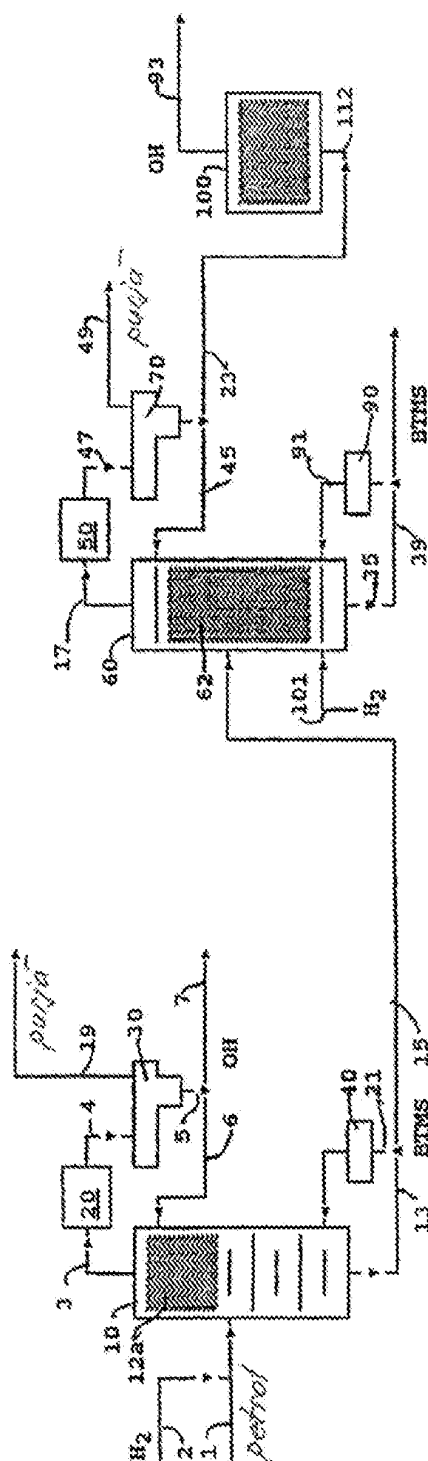


Fig. 11