(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII SI MARCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) **120887 B1**

(51) **Int.Cl.**
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

(12) # BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2001 00250**

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

(45) Data publicării menţiunii acordării brevetului: **29.09.2006** BOPI nr. **9/2006**

(30) Prioritate:
10.09.1998 US 09/150,573

(86) Cerere internaţională PCT:
Nr. **US 99/18148 10.08.1999**

(87) Publicare internaţională:
Nr. **WO 00/15319 23.03.2000**

(73) Titular:
• **CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES**, *10100 BAY AREA BOULEVARD, PASADENA,TEXAS, US*

(72) Inventatori:
• **GILDERT GARY R.**, *10100 BAY AREA BOULEVARD, PASADENA, US;*
• **GROTEN WILLIBRORD A.**, *10100 BAY AREA BOULEVARD, PASADENA, US;*
• **PUTMAN HUGH M.**, *10100 BAY AREA BOULEVARD, PASADENA, US*

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR. 35, SECTOR 1, BUCUREŞTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5597476

(54) # PROCEDEU PENTRU HIDRODESULFURAREA COMPUŞILOR NAFTA

(57) Rezumat:

Invenţia se referă la un procedeu pentru hidrodesulfurarea compuşilor nafta, într-un reactor cu coloană de distilare având o secţiune de stripare şi o secţiune de rectificare, având următoarele etape: alimentarea unui flux de hidrocarburi, constând din compuşi nafta cu interval complet de fierbere şi conţinând compuşi organici cu sulf, şi a hidrogenului, într-un reactor cu coloană de distilare, deasupra secţiunii de stripare a acestuia; efectuarea simultană a separării fluxului hidrocarbonat în compuşi nafta cu interval de fierbere ridicat şi compuşi nafta cu interval de fierbere coborât şi contactarea acestei fracţiuni şi a hidrogenului cu un catalizator de hidrodesulfurare în secţiunea de stripare; evacuarea, din reactorul cu coloană de distilare, a fracţiunii de compuşi nafta cu interval de fierbere coborât, a hidrogenului sulfurat şi a hidrogenului nereacţionat, sub formă de cap de distilare, şi evacuarea, din reactorul cu coloană de distilare, a compuşilor nafta cu interval de fierbere ridicat, sub formă de produşi de blaz. În funcţie de complexitatea fluxului de alimentare conţinând compuşi nafta cu interval complet de fierbere, cele două fracţiuni separate sunt supuse, în continuare, unor noi operaţii de separare prin distilare şi chiar unor noi reacţii de hidrodesulfurare în acelaşi reactor cu coloană de distilare sau sunt trecute printr-un al doilea reactor cu coloană de distilare.

Revendicări: 7
Figuri: 11

Examinator: **ing. BERDE SOFIA**

Orice persoană interesată are dreptul să formuleze în scris şi motivat, la OSIM, o cerere de revocare a hotărârii de acordare a brevetului de invenţie, în termen de 6 luni de la publicarea menţiunii acesteia

RO 120887 B1

Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru hidrodesulfurarea compușilor nafta. În cadrul procedeului din invenție, fluxul de compuși nafta cu interval de fierbere integral este supus la hidrodesulfurare și fracționare simultană, rezultând o fracție cu un interval de fierbere coborât și o fracție cu un interval de fierbere ridicat. Fracțiile de compuși nafta, având 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, produse saturate (alcani) și produse polinesaturate (diolefine). În plus, aceste componente pot fi reprezentate și de oricare dintre posibilii izomeri ai acestor compuși.

Compoziția petrolului netratat, așa cum vine de la distilarea primară, sau fluxul de petrol primar, este influențată de sursa primară. Fracțiile 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 naftenice brute conțin mai mult compuși nesaturați, ciclici și policilici. Produsele brute, având un conținut mai ridicat de sulf, au tendința de a fi naftenice. Tratamentul 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. Fracțiile petroliere reformate nu au practic impurități cu sulf, datorită condițiilor severe din procesul de pretratare 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 hidrotratare, 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 prin hidrodesulfdrare (HDS), în care distilatul petrolier este trecut peste un catalizator solid 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:

(1) $RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$;

(2) $RCl + H_2 \rightarrow RH + HCl$;

(3) $2RN + 4H_2 \rightarrow RH + NH_3$;

(4) $ROOH + 2H_2 \rightarrow RH + H_2O$.

Condițiile tipice de operare pentru reacțiile HDS sunt:

Temperatura, °C ..... 315,6...415,6;

Presiune, bari ..... 40...200;

Debit de reciclu H_2, m_3/m_3 ..... 42,47...84,94;

Completare cu H_2 proaspăt, m_3/m_3 ..... 19,82...28,316.

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

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 sulful, au ca rezultat saturarea unor compuși olefinici din fracție, cu reducerea octanului, producând astfel o pierdere a surselor de olefine.

S-au făcut diferite propuneri pentru îndepărtarea sulfului, paralel 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, și un petrol cu un interval de fierbere ridicat, care fierbe în intervalul de aproximativ 121,1...246,1°C.

Compușii ușori conținând sulf sau cu punct de fierbere coborât, în mod predominant sunt mercaptanii, în timp ce compușii grei, conținând sulf sau cu punct de fierbere ridicat, sunt tiofeni și alți compuși heterociclici. Separarea prin fracționare nu asigură îndepărtarea mercaptanilor. Cu toate acestea, în trecut, mercaptanii se îndepărtau prin procedee oxidative care presupun spălarea cu produse caustice.

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.

Pe lângă tratarea fracțiilor de petrol ușoare, pentru îndepărtarea mercaptanilor, în mod obișnuit, această fracție 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.

Brevetul **US 5597476** se referă la un procedeu de desulfurare a unui amestec de compuși nafta, introdus într-un reactor cu coloană de distilare într-o primă zonă de distilare cu reacție, unde are loc reacția dintre diolefine și mercaptani, rezultând produși care vor fi îndepărtați din blazul coloanei, împreună cu compușiii cu sulf având interval de fierbere ridicat. Produșii de blaz sunt alimentați într-un al doilea reactor cu coloană de distilare, în care compușii cu sulf sunt transformați în hidrogen sulfurat și sunt îndepărtați. Fracțiunea conținând compuși cu interval de fierbere scăzut este evacuată din primul reactor cu coloană de distilare, sub formă de cap de distilare.

Procedeul pentru hidrodesulfurarea compușilor nafta, într-un reactor cu coloană de distilare, conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape: alimentarea unui flux hidrocarbonat de compuși nafta, având interval complet de fierbere și conținând compuși organici cu sulf și hidrogen, într-un reactor cu coloană de distilare, deasupra secțiunii de stripare a acesteia; efectuarea simultană, în respectivul reactor cu coloană de distilare, a separării numiților compuși nafta, în compuși nafta cu interval de fierbere coborât și compuși nafta cu interval de fierbere ridicat, și a contactării în secțiunea de stripare, a compușilor nafta cu interval de fierbere ridicat și a hidrogenului cu un catalizator de hidrodesulfurare, pentru reacția selectivă a compușilor organici grei conținând sulf, cu hidrogen, pentru a forma H_2S, evacuarea din reactorul cu coloană de distilare, a respectivilor compuși nafta cu interval de fierbere coborât, a H_2S și a hidrogenului nereacționat, sub formă de cap de distilare și evacuarea din reactorul cu coloană de distilare, a compușilor nafta cu interval de fierbere ridicat, sub formă de produs de blaz.

Un avantaj al prezentei invenţii constă în aceea că sulful poate fi îndepărtat din fracţia de olefine uşoare a fluxului, la o fracţie mai grea a fluxului, fără nici un fel de pierderi substanţiale de olefine. Substanţial, tot sulful din fracţia grea este transformat în H_2S prin hidrodesulfurare şi imediat îndepărtat prin distilare de hidrocarburi.

Într-o expunere concisă, prezenta invenţie utilizează un utilaj de fracţionare a compuşilor nafta, sub formă de reactor cu coloană de distilare, pentru a trata o porţiune sau tot fluxul de compuşi nafta, pentru a îndepărta compuşii cu sulf organici, care sunt conţinuţi în aceştia. Catalizatorul este plasat în reactorul cu coloană de distilare, astfel că porţiunea de compuşi nafta aleasă este contactată cu catalizatorul şi supusă tratării. Catalizatorul poate fi plasat în secţiunea de rectificare, pentru a trata numai componentele cu interval de fierbere coborât, în secţiunea de stripare, pentru a trata numai componentele cu interval de fierbere ridicat, sau pe întreaga lungime a coloanei, pentru a trata întregul flux de compuşi nafta. În plus, reactorul cu coloană de distilare poate fi combinat cu reactoare cu pat fix cu o singură trecere standard sau cu un alt reactor cu coloană de distilare, pentru un tratament fin.

Aşa cum este utilizat în prezenta invenţie, termenul "reactor cu coloană de distilare", reprezintă o coloană de distilare care conţine şi catalizator, astfel că reacţia şi distilarea se desfăşoară concomitent în coloană. Într-o formă de realizare preferată, catalizatorul este preparat sub formă de umplutură de distilare şi serveşte atât drept catalizator, cât şi ca umplutură de distilare.

Fig. 1 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei forme de realizare a invenţiei, având un pat de catalizator într-o coloană de distilare/utilaj de fracţionare a petrolului, care este utilizată 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-o coloană de distilare/utilaj de fracţionare a petrolului, care este utilizat pentru tratarea compuşilor nafta 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-o coloană de distilare/utilaj de fracţionare a petrolului, care este utilizată pentru tratarea compuşilor nafta cu interval de fierbere integral şi compuşii nafta grei sunt îndepărtaţi direct de sub patul de inferior de catalizator;

Fig. 4 reprezintă o schemă de flux simplificată, într-o variantă de realizare a fig. 3, având un pat de catalizator continuu, într-o coloană de distilare/utilaj de fracţionare a compuşilor nafta, care este utilizat pentru tratarea compuşilor nafta cu interval de fierbere integral şi fracţiunea grea de compuşi nafta este îndepărtată într-un punct aflat mai sus în coloană decât în fig. 3;

Fig. 5 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări conform invenţiei, în care este un singur pat de catalizator în secţiunea de rectificare dintr-o coloană de distilare/utilaj de fracţionare a compuşilor nafta, utilizată pentru tratarea numai a fracţiunii uşoare de compuşi nafta şi fracţiunea grea de compuşi nafta este tratată într-un reactor de tip convenţional;

Fig. 6 reprezintă o schemă de flux simplificată a altei realizări conform invenţiei, în care un reactor frontal convenţional este utilizat ca un pat de siguranţă pentru coloana de distilare/utilaj de fracţionare, care este utilizat pentru tratarea compuşilor nafta cu interval de fierbere integral;

Fig. 7 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări similare celei din fig. 5, în care coloana de distilare/utilajul de fracţionare a compuşilor nafta este utilizat pentru tratarea fracţiunii uşoare de compuşi nafta, iar fracţiunea grea de compuşi nafta nu mai este tratată într-un al doilea reactor cu coloană de distilare;

Fig. 8 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări similare celei din fig. 5, în care coloana de distilare/utilajul de fracţionare a petrolului este utilizat pentru tratarea numai a petrolului uşor, iar petrolul greu este tratat într-un reactor convenţional;

Fig. 9 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei variante a realizării din fig. 8, în care coloana de distilare/utilajul de fracţionare a compuşilor nafta este utilizat pentru tratarea fracţiunii uşoare de compuşi nafta, iar fracţiunea grea de compuşi nafta este tratată într-un al doilea reactor cu coloană de distilare, având un pat de siguranţă convenţional, cu produsul de blaz, recirculat prin patul de siguranţă;

Fig. 10 reprezintă o schemă de flux simplificată a unei realizări alternative conform invenţiei, similară celei din fig. 9, în care coloana de distilare/utilajul de fracţionare a compuşilor nafta este utilizat pentru tratarea fracţiunii uşoare de compuşi nafta, iar fracţiunea grea de compuşi nafta este tratată, iniţial, într-un reactor cu pat de siguranţă, şi în final, într-un al doilea reactor cu coloană de distilare;

Fig.11 reprezintă o schemă de flux simplificată a altei realizări conform invenţiei, în care coloana de distilare/utilajul de fracţionare a petrolului este utilizat pentru tratarea fracţiunii uşoare de compuşi nafta, iar fracţiunea grea de compuşi nafta este tratată într-un al doilea reactor cu coloană de distilare, cu finisarea fracţiilor de vârf de la cel de-al doilea reactor cu coloană de distilare, într-un reactor standard cu o singură trecere.

Fluxul de alimentare în proces cuprinde o fracţie de compuşi nafta conţinând sulf şi care fierbe în intervalul de fierbere al benzinei. Fluxurile de alimentare de acest tip includ fracţiile de compuşi nafta uşoare, având un interval de fierbere a C_5 de 165,6°C şi fracţii de compuşi nafta cu interval de fierbere integral, având un interval de fierbere a C5 la 215,6°C. În general, procedeul este util pentru un material cu interval de fierbere al compuşilor nafta din produşii de cracare catalitică, deoarece aceştia conţin olefinele dorite şi compuşii cu sulf nedoriţi. Fracţiile petroliere primare au foarte puţine produse olefinice, şi în afara cazului în care sursa brută este "sulfuroasă", foarte puţin sulf.

Conţinutul de sulf al fracţiilor cracate catalitic depinde de conţinutul de sulf al fluxului de alimentare în utilajul de cracare, precum şi de intervalul de fierbere al fracţiei selectate utilizate ca flux de alimentare în proces. Fracţiile uşoare au un conţinut mai mic de sulf decât fracţiile cu puncte de fierbere mai mari. Partea frontală a petrolului conţine în cea mai mare parte olefine cu cifra octanică ridicată, dar relativ puţin sulf. Componentele cu sulf, în partea frontală, sunt în principal mercaptani, şi exemplele tipice de astfel de compuşi sunt: metil mercaptan (p. f. 6,11°c), etil mercaptan (p. f. 37,22°C), *n*-propil mercaptan (p. f. 67,78°C), izo-propil mercaptan (p. f. 57,22 ... 60°C), *izo*-butil mercaptan (p. f. 87,78°C), *terţ*-butil mercaptan (p. f. 63,89°C), *n*-butil mercaptan (p. f. 97,78°C), *sec*-butil mercaptan (p. f. 95°C), *izo*-amil mercaptan (p. f. 121,1°C), *n*-amil mercaptan (p. f. 126,1°C), a-metilbutil mercaptan (p. f. 112,2°C), a-etilpropil mercaptan (p. f. 145°C), *n*-hexil mercaptan (p. f. 151,1°C), 2-mercapto hexan (p. f. 140°C) şi 3-mercapto hexan (p. f. 57,22°C). Compuşii cu sulf tipici, determinaţi în fracţia cu punct de fierbere ridicat, includ mercaptani mai grei, tiofen sulfuri şi disulfuri.

Reacţia compuşilor organici cu sulf, dintr-un flux de rafinare cu hidrogenul, în prezenţa unui catalizator, pentru a forma H_2S, este de regulă numită hidrodesulfurare. Hidrotratarea este un termen mai larg, care include saturarea olefinelor şi a substanţelor aromatice şi reacţia compuşilor organici cu azot, cu formare de amoniac. Cu toate acestea, hidrodesulfurarea este inclusă şi este uneori denumită simplu, hidrotratare.

Catalizatorii care sunt folosiţi pentru reacţia de hidrodesulfurare includ metalele din Grupa a VIII-a, cum ar fi cobalt, nichel, paladiu, singure sau în combinaţie cu alte metale, cum ar fi molibden sau wolfram, pe un suport adecvat, care poate fi alumină, silice-alumină, titaniu-zirconiu sau altele asemenea, în mod normal, metalele sunt prezente sub formă de

oxizi metalici depuşi pe extrudate sau sfere, şi sub această formă, nu sunt, în general, folosiţi ca umpluturi de distilare.

Catalizatorii conţin componente ale metalelor din Grupele V, VIB, VIII din Tabelul Periodic sau amestecuri ale acestora. Utilizarea sistemului de distilare reduce dezactivarea şi asigură funcţionări mai lungi faţă de unităţile de hidrogenare în pat fix, cunoscute din stadiul tehnicii. Metalele din Grupa a VIII-a conferă o activitate medie globală crescută. Se preferă catalizatorii care conţin un metal din Grupa VIB, cum ar fi molibden şi din Grupa a VIII-a, cum ar fi cobalt sau nichel.

Catalizatorii adecvaţi pentru reacţia de hidrodesulfurare includ cobalt-molibden, nichel-molibden şi nichel-wolfram. Metalele sunt în general prezente sub formă de oxizi depuşi pe un suport neutru, cum ar fi alumină, silice-alumină ş.a. Metalele sunt reduse la sulfură, fie în timpul utilizării, fie înainte de utilizare, prin expunere la fluxuri conţinând compuşi cu sulf. Catalizatorul poate, de asemenea, cataliza hidrogenarea olefinelor şi poliolefinelor conţinute în petrolul uşor cracat şi conduce la un grad mai mic de izomerizare a unora dintre *mono*-olefine. Hidrogenarea, în special cea a *mono*-olefinelor din fracţia uşoară, poate să nu fie dorită.

Proprietăţile unui catalizator de hidrodesulfurare tipic sunt prezentate în continuare în tabelul I.

Tabelul I

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

Catalizatorul este, de regulă, sub formă de extrudat cu un diametru de 3,175, 1,587 sau 0,793 mm şi un raport L/D de 1,5 la 10. Catalizatorul poate fi, de asemenea, sub formă de sfere având aceleaşi diametre. Acestea pot fi încărcate direct în reactoarele cu pat fix, cu o singură trecere standard, care includ suporturi şi structuri pentru distribuţia reactanţilor. Totuşi, datorită formei regulate a acestora, acestea formează o masă prea compactă şi trebuie preparate sub formă de umplutură de distilare catalitică. Umplutura de distilare catalitică trebuie să fie capabilă să funcţioneze ca un catalizator şi ca mediu de transfer de masă. Catalizatorul trebuie să fie depus în mod corespunzător şi dispus în coloană ca să acţioneze ca o umplutură de distilare catalitică.

Într-o formă de realizare preferată, catalizatorul este dispus într-o structură de sită ţesută din sârmă, după cum se descrie în brevetul **US 5266546**, care este inclus în prezenta descriere prin referinţă. Mai preferat, catalizatorul este conţinut într-o multitudine de tuburi de sită de sârmă, închise la capăt şi dispuse pe o foaie de ţesătură de sârmă. Foaia şi tuburile sunt apoi rulate într-un pachet, pentru încărcare în reactorul cu coloană de distilare. Această formă de realizare este descrisă în brevetul **US 5431890**, care este inclus în prezenta descriere prin referinţă. Alte umpluturi de distilare catalitice, folosite pentru scopul

dat, au fost descrise în brevetele **US 4731229, 5073236, 5431890** şi **5730843**, care sunt de asemenea incluse în prezenta descriere prin referinţă.

Condiţiile de reacţie, numai pentru îndepărtarea sulfului într-un reactor cu pat fix cu o singură trecere standard, sunt în intervalul 260...371,1°C, la presiuni între 26,66 şi 66,66 bari. Timpii de staţionare, exprimaţi ca viteză spaţială de lichid orară, sunt în general între 1,0 şi 10. Petrolul într-o reacţie în pat fix cu o singură trecere poate fi în fază lichidă sau fază gazoasă, în funcţie de temperatură şi presiune, astfel încât presiunea totală şi debitul de hidrogen gazos să fie ajustate, pentru a atinge presiuni parţiale de hidrogen în intervalul 6,66...46,66 bari. Modul de operare în hidrodesulfurarea în pat fix cu o singură trecere este de altfel binecunoscut în stadiul tehnicii.

Condiţiile adecvate pentru desulfurarea petrolului într-un reactor cu coloană de distilare sunt foarte diferite faţă de cele dintr-un reactor cu pat percolant standard, în special, în ceea ce priveşte presiune totală şi presiunea parţială de hidrogen. Condiţiile tipice în zona de distilare cu reacţie dintr-un reactor cu coloană de distilare pentru hidrodesulfurarea petrolului, sunt:

Temperatură ..... 232,2...371,1°C;
Presiune totală ..... 5...20 bari;
Presiune parţială H_2 ..... 0,4...5 bari;
LHSV a petrolului ..... aproximativ 1...5;
Debit H_2 ..... 10...1000 SCFB.

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

Fără a limita sfera de protecţie a invenţiei, se presupune că mecanismul care determină eficienţa procedeului, constă în condensarea unei părţi a vaporilor în sistemul de reacţie, ceea ce duce la includerea unei cantităţi suficiente de hidrogen în condensatul lichid, cu obţinerea unui contact intim necesar între hidrogen şi compuşii cu sulf în prezenţa catalizatorului, pentru a conduce la hidrogenarea acestora.

În particular, speciile cu sulf se concentrează în lichid, în timp ce olefinele şi H_2S se concentrează în vapori, favorizând conversii ridicate a compuşilor cu sulf, în condiţiile unor conversii mici ale speciilor olefinice.

Rezultatul operării procesului în reactorul cu coloană de distilare constă în aceea că se pot folosi presiuni parţiale de hidrogen mai joase (şi prin urmare şi presiuni totale mai joase). Ca în orice distilare, există un gradient de temperatură în reactorul cu coloană de distilare. Temperatura la capătul inferior al coloanei conţine produse cu temperaturi de fierbere mai mari şi prin urmare este la o temperatură mai mare decât capătul superior al coloanei. Fracţia cu punct de fierbere coborât, care conţine compuşi cu sulf ce se pot îndepărta mult mai repede, este supusă acţiunii unor temperaturi inferioare la vârful coloanei ceea ce conferă selectivitate mai mare, adică, mai puţine reacţii de hidrocracare sau de saturare a compuşilor olefinici doriţi. Fracţia cu temperatură de fierbere ridicată este supusă acţiunii unor temperaturi mai mari în capătul inferior al reactorului cu coloană de distilare, conducând la cracarea compuşilor ciclici conţinând sulf şi la hidrogenarea sulfului.

Se consideră că în coloana de distilare de faţă, desfăşurarea reacţiei prezintă un avantaj, în primul rând, deoarece reacţia are loc simultan cu distilarea, produşii de reacţie iniţiali şi fluxurile de alte componente fiind îndepărtate din zona de reacţie cât mai repede posibil, reducând probabilitatea reacţiilor secundare. Pe de altă parte, deoarece toate componentele sunt la fierbere, temperatura de reacţie este controlată prin punctul de fierbere

al amestecului la presiunea sistemului. Căldura de reacţie provoacă o fierbere mai intensă, dar nu conduce la creşterea temperaturii la o presiune dată. Ca rezultat, un control mai mare al vitezei de reacţie şi al distribuţiei produşilor poate fi atins prin reglarea presiunii sistemului. Un alt avantaj al aceastei reacţii din reactorul cu coloană de distilare este efectul de spălare pe care refluxul interior îl are asupra catalizatorului, prin aceasta reducând formarea de polimer şi cocsarea.

În sfârşit, hidrogenul care se deplasează în sus, acţionează ca agent de stripare, ajutând la îndepărtarea H_2S care este produs în zona de reacţie a distilării.

Figurile ataşate prezintă diferite scheme de procesare pentru obţinerea unor rezultate particulare. În figuri, aceleaşi elemente au fost denumite la fel. Trebuie remarcat că rearanjarea elementelor în diferite forme de realizare este totdeauna direcţionată spre separarea fracţiilor petroliere şi reducerea compuşilor organici cu sulf. În fig. 1, catalizatorul **12a** este încărcat numai în secţiunea de stripare **12** din aparatul **10** de fracţionare al petrolului, configurat sub formă de reactor cu coloană de distilare. Alimentarea petrolului se realizează în reactorul cu coloană de distilare **10**, mai sus de secţiunea de stripare, printr-o conductă **1**, şi este amestecat cu hidrogenul din conducta **2**. Secţiunea de rectificare **14** este fără catalizator, pentru a preveni componentele uşoare de a fi supuse catalizatorului de hidrodesulfurare şi a preveni saturarea nedorită a olefinelor. Compuşii nafta uşori sunt aduşi la fierbere în secţiunea de rectificare **14** şi îndepărtaţi împreună cu hidrogenul nereacţionat şi cu H_2S sub formă de cap de distilare, prin conducta **3**. Compuşii nafta uşori sunt condensaţi în condensatorul **20** şi separaţi de hidrogen şi H_2S şi alte produse uşoare în vasul de stocare/separare **30**. Produsele uşoare necondensate sunt îndepărtate din separatorul **30**, prin conducta **19**, şi trecute printr-o coloană cu talere **50**, unde orice lichid (antrenat sau ulterior condensat) este îndepărtat prin conducta **8** şi amestecat cu compusul nafta uşor din conducta **7**. Lichidul din separator este evacuat prin conducta **5**, o fracţie fiind returnată la reactorul cu coloană de distilare sub formă de reflux, prin conducta **6**. Produsul petrolier este evacuat prin conducta **7**. Fracţia de compuşi nafta grei este supusă la hidrodesulfurare pe catalizatorul **12a** din secţiunea de stripare şi este evacuată sub formă de produs de blaz, prin conducta **13**. O porţiune din produsul de blaz este recirculată prin refierbătorul **40** şi prin conductele **21** şi **17**. Produsul de petrol greu este evacuat prin conducta **15**. Cea mai mare parte din gazul din coloana cu talere **50** este recomprimat şi 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, şi pentru a îndepărta o parte din H_2S.

Condiţiile de operare preferate şi rezultatele obţinute din reactorul cu coloană de distilare din fig. 1 sunt după cum urmează:

Presiune ..... 6,66...20 bari;
Debit H_2 ..... 0,75...25 nm^3/h;
Presiune parţială H_2 ..... 1...60 psi;
LHSV ..... 0,2...5,0;
% HDS ..... 98.

O altă realizare este prezentată în fig. 2. Această realizare diferă de cea din fig. 1 numai prin includerea unui pat de catalizator **14a** în secţiunea de rectificare **14**. Restul descrierii este identic cu cel din fig. 1. Catalizatorul în patul superior poate fi ales astfel încât să fie mai puţin activ pentru ca *mono*-olefinele să nu fie hidrogenate sau poate fi acelaşi ca cel din partea inferioară şi să fie utilizat pentru hidrogenarea olefinelor, dacă sunt prezente. Condiţiile de operare preferate şi rezultatele obţinute în reactorul cu coloană de distilare din

fig. 2, sunt după cum urmează:

Presiune ..... 6,66...20 bari;
Debit H2 ..... 0,75...20 Nm^3/h;
Presiune parţială H2 ..... 0,0689...4,137 bari;
% HDS ..... 50...97;
WHSV ..... 0,2...5,0.

A treia realizare este prezentată în fig. 3, care diferă foarte puţin de cea prezentată în fig. 2. O mare parte din secţiunea inferioară **16** a secţiunii de stripare nu are catalizator şi produsul de compuşi nafta grei este evacuat într-un flux lateral, prin conducta **19**. Cea mai mare parte din produsul de blaz este recirculată prin refierbătorul **40**, prin conducta **21**. Un produs de coadă, care are temperatură de fierbere mai mare decât fracţia grea dorită, este evacuat 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 înaltă, care conţin compuşii 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 **12a** este dispus continuu, între secţiunea de stripare **12** şi secţiunea de rectificare **14**. Petrolul greu este evacuat ca flux lateral prin conducta **23**, imediat de sub secţiunea de rectificare. 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 produşi grei şi îndepărtarea compuşilor de sulf refractari.

Fig. 5 prezintă o forma de realizare folosită atunci când conţinutul de sulf din fracţia grea este astfel încât aceasta necesită tratarea în condiţii semnificativ diferite decât cele din aparatul de fracţionare. Patul de catalizator **14a** este plasat în secţiunea de rectificare **14**, secţiunea de stripare **12** fiind liberă. Alimentarea se face sub secţiunea de rectificare **14**. Produsul de blaz de la încălzitorul **40**, recirculat în coloană, este alimentat într-un reactor cu pat fix cu o singură trecere **60**, conţinând un pat de catalizator de hidrodesulfurare **62**. Efluentul este trecut printr-un separator de presiune ridicată **70**, de unde compusul nafta greu este evacuat prin conducta **23**. Vaporii din separatorul de presiune ridicată sunt reciclaţi la secţiunea de stripare **12** prin conducta **25**.

În fig. 6, reactorul cu pat fix cu o singură trecere **60**, conţinând patul de catalizator, **62** este plasat în amonte faţă de reactorul cu coloană de distilare **10**. În acest caz, reactorul cu coloană de distilare **10** acţionează ca un reactor de finisare şi reactorul cu pat fix **60** poate acţiona ca un pat de siguranţă. Reactorul cu pat de siguranţă poate fi mult mai repede reîncărcat cu catalizator de hidrodesulfurare sau regenerat decât coloana de distilare reactor **10**.

Fig. 7 descrie un procedeu similar cu cel prezentat în fig. 5, exceptând faptul că reactorul final **60** pentru fluxul de compus nafta greu de blaz, reprezintă un al doilea reactor cu coloană de distilare **60**, având două paturi de catalizator **62** şi **64**. Produsul de compus nafta greu, din blazul primului reactor cu coloană de distilare **10**, este alimentat în al doilea reactor cu coloană de distilare **60**, sub patul din secţiunea de rectificare **62** şi deasupra patului din secţiunea de stripare **64**, prin conducta **15**. Hidrogenul pentru al doilea reactor cu coloană de distilare **60** este adăugat la fluxul de gaz de reciclu **29** prin conducta **41**, pentru producerea unui flux combinat în conducta **43**. Al doilea reactor cu coloană de distilare **60** include toate echipamentele auxiliare ca şi primul reactor cu coloană de distilare **10**, incluzând un condensator **50**, un vas de stocare/separare **70**, o coloană cu talere **90** şi un refierbător **80**. Produsul de compus nafta greu este evacuat sub formă de cap de distilare prin conducta **17** la condensator, trece în vasul de stocare/separare **70** prin conducta **47** şi este evacuat din

vasul de stocare/separare prin conducta **23** şi 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 şi reciclu prin conductele **25** şi **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** şi recirculată prin refierbătorul **80**. Un produs de coadă este evacuat prin conductele **35** şi **39**, pentru a preveni formarea de produse grele în sistem. Condiţiile de operare preferate, pentru cele două reactoare cu coloană de distilare din fig. 7, sunt următoarele:

	coloana 1 (10)	coloana 2 (60)
Presiune	1,66...8,03Pa;	6,66 ... 200Pa;
Debit H_2	0,75...7,5Nm^3/h;	0,75...25Nm^3/h;
Presiune parţială H_2	0,043...0,689Pa;	0,069...4,137Pa;
% HDS	85...95;	50...98;
WHSV	0,2...5,0.	0,2...5,0.

Procedeul prezentat în fig. 8 este similar cu cel din fig. 5, cu excepţia 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** şi de acolo la vasul de stocare/separare **70** şi lichidul este evacuat prin conducta **23**. Gazul din vasul de stocare/separare este trimis prin conducta **35** şi este răcit în răcitorul **100,** înainte de a fi trimis la o coloană cu talere **90**. Vaporii din coloana cu talere sunt trimişi prin conducta **25** şi majoritatea se recirculă prin conducta **29**. Hidrogenul este adăugat la reciclu în cantitatea necesară prin conducta **41** şi fluxul combinat este alimentat în fierbător prin conducta **43**. Lichidul de la coloana cu talere este trimis prin conducta **31** şi amestecat cu produsul de petrol greu în conducta **23** şi evacuat prin conducta **33**.

Fig. 9 prezintă a variantă a procedeului din fig. 8, care include un reactor în pat fix **100** ce acţionează ca un pat de siguranţă în faţa celui de al doilea reactor cu coloană de distilare **60**, având tot echipamentul auxiliar necesar, incluzând condensatorul de cap **50**, vasul de stocare/separare **70** şi coloana cu talere **90**. Fierbătorul **80** pentru reactorul cu pat fix cu o singură trecere **100** acţionează ca refierbător pentru reactorul cu coloană de distilare, preluând o parte din produsul de blaz din conducta **35** şi 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 compus nafta greu este preluat sub formă de cap de distilare din al doilea reactor cu coloană de distilare **60**, prin conducta **17**, este condensat în condensatorul **50** şi 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 conţinute în acesta. Cea mai mare parte din gazul de la coloana cu talere din conducta **25** este reciclată prin conducta **29**. O porţiune mai mică este purjată prin conducta **27**, pentru a preveni formarea de produse inerte. O parte din produsul de petrol greu este returnată sub formă de reflux, prin conducta **45**. Lichidul este preluat din coloana cu talere **90** prin conducta **31** şi amestecat cu produsul de petrol greu din conducta **23** şi evacuat prin conducta **33**. Prin conducta **41** se completează cu hidrogen, atât cât este necesar, şi amestecat cu reciclul în conducta **43** şi alimentat la încălzitorul **80**.

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

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

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

Totuşi, dacă se doreşte, gazul reciclat poate fi purificat, folosind metode convenţionale, pentru a îndepărta H_2S.

Invenţia prezintă un montaj flexibil, pentru tratarea diferitelor fracţii petroliere, utilizând un reactor cu coloană de distilare reactor/aparat de fracţionare al petrolului şi reactoare.

Revendicări

1. Procedeu pentru hidrodesulfurarea compuşilor nafta, într-un reactor cu coloană de distilare având o secţiune de stripare şi o secţiune de rectificare, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde etapele:

(a) alimentarea unui flux hidrocarbonat de compuşi nafta, având interval complet de fierbere şi conţinând compuşi organici cu sulf şi hidrogen, într-un reactor cu coloană de distilare, deasupra secţiunii de stripare a acesteia;

(b) efectuarea simultană, în respectivul reactor cu coloană de distilare, a:

(i) separării numiţilor compuşi nafta în compuşi nafta cu interval de fierbere coborât şi compuşi nafta cu interval de fierbere ridicat;

(ii) contactării, în secţiunea de stripare, a compuşilor nafta cu interval de fierbere ridicat şi a hidrogenului, cu un catalizator de hidrodesulfurare, pentru reacţia selectivă a compuşilor organici grei conţinând sulf, cu hidrogen, pentru a forma H_2S;

(c) evacuarea, din reactorul cu coloană de distilare, a respectivilor compuşi nafta cu interval de fierbere coborât, a H_2S şi a hidrogenului nereacţionat, sub formă de cap de distilare;

(d) evacuarea, din reactorul cu coloană de distilare, a compuşilor nafta cu interval de fierbere ridicat, sub formă de produs de blaz.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde etapele:

(e) răcirea respectivului cap de distilare, pentru condensarea respectivilor compuşi nafta cu interval de fierbere coborât şi separarea acestora de hidrogen şi H_2S;

(f) returnarea unei porţiuni din compuşii nafta cu interval de fierbere coborât, condensaţi, la reactorul cu coloană de distilare, sub formă de reflux;

(g) recircularea unei porţiuni din respectivul produs de blaz printr-un refierbător; şi

(h) alimentarea hidrogenului nereacţionat de la respectivul cap de distilare la refierbător, pentru recirculare la reactorul cu coloană de distilare, într-un punct sub numita secţiune de stripare.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde etapele:

(e) contactarea, în secţiunea de rectificare, a compuşilor nafta cu interval de fierbere coborât şi a hidrogenului, cu un catalizator de hidrodesulfurare, pentru reacţia selectivă a compuşilor organici uşori conţinând sulf, cu hidrogen, pentru a forma H_2S;

(f) recircularea unei porţiuni a respectivului produs de blaz printr-un refierbător; şi

(g) alimentarea hidrogenului nereacţionat de la respectivul cap de distilare la refierbător, pentru recirculare la reactorul cu coloană de distilare, într-un punct situat sub secţiunea de stripare.

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde etapele:

(h) răcirea respectivului cap de distilare, pentru condensarea compuşilor nafta cu interval de fierbere coborât şi separarea acestora de hidrogen şi H_2S şi

(j) returnarea unei porţiuni a compuşilor nafta cu interval de fierbere coborât, condensaţi, la reactorul cu coloană de distilare, sub formă de reflux.

5. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** porţiunea inferioară a numitei secţiuni de stripare nu conţine catalizator de hidrodesulfurare şi un flux lateral este preluat din respectiva secţiune de stripare, într-un punct situat sub catalizatorul de hidrodesulfurare, dispus în secţiunea de stripare.

6. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** porţiunea inferioară a secţiunii de stripare nu conţine catalizator de hidrodesulfurare şi un flux lateral este preluat din respectivul reactor cu coloană de distilare, dintr-un punct situat sub secţiunea de rectificare.

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde următoarele etape:

(e) răcirea respectivului cap de distilare, pentru condensarea compuşilor nafta cu interval de fierbere coborât şi separarea acestora de hidrogen şi H_2S;

(f) returnarea unei porţiuni a compuşilor nafta cu interval de fierbere coborât, condensaţi, la reactorul cu coloană de distilare, sub formă de reflux;

(g) recircularea unei porţiuni a compuşilor nafta cu interval de fierbere ridicat printr-un refierbător;

(h) reciclarea hidrogenului nereacţionat de la respectivul cap de distilare, la reactorul cu coloană de distilare, împreună cu respectivii compuşi nafta;

(i) alimentarea restului de compuşi nafta cu interval de fierbere ridicat şi a hidrogenului suplimentar, la un al doilea reactor cu coloană de distilare;

(j) efectuarea simultană, în cel de-al doilea reactor cu coloană de distilare, a:

(i) separării compuşilor nafta cu interval de fierbere ridicat, într-un flux de compuşi nafta cu interval de fierbere ridicat şi un flux de produs de coadă, şi a

(ii) contactării compuşilor nafta cu interval de fierbere ridicat şi a hidrogenului, cu secţiunea conţinând catalizator de hidrodesulfurare, pentru a reacţiona compuşii organici mai grei conţinând sulf, cu hidrogen, pentru a forma H_2S;

(k) evacuarea respectivului flux de compuşi nafta cu interval de fierbere ridicat, a H_2S şi hidrogenului nereacţionat, din cel de-al doilea reactor cu coloană de distilare, sub formă de cap de distilare şi

(l) evacuarea respectivului flux de produs de coadă din de-al doilea reactor cu coloană de distilare, sub formă de produs de blaz.

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

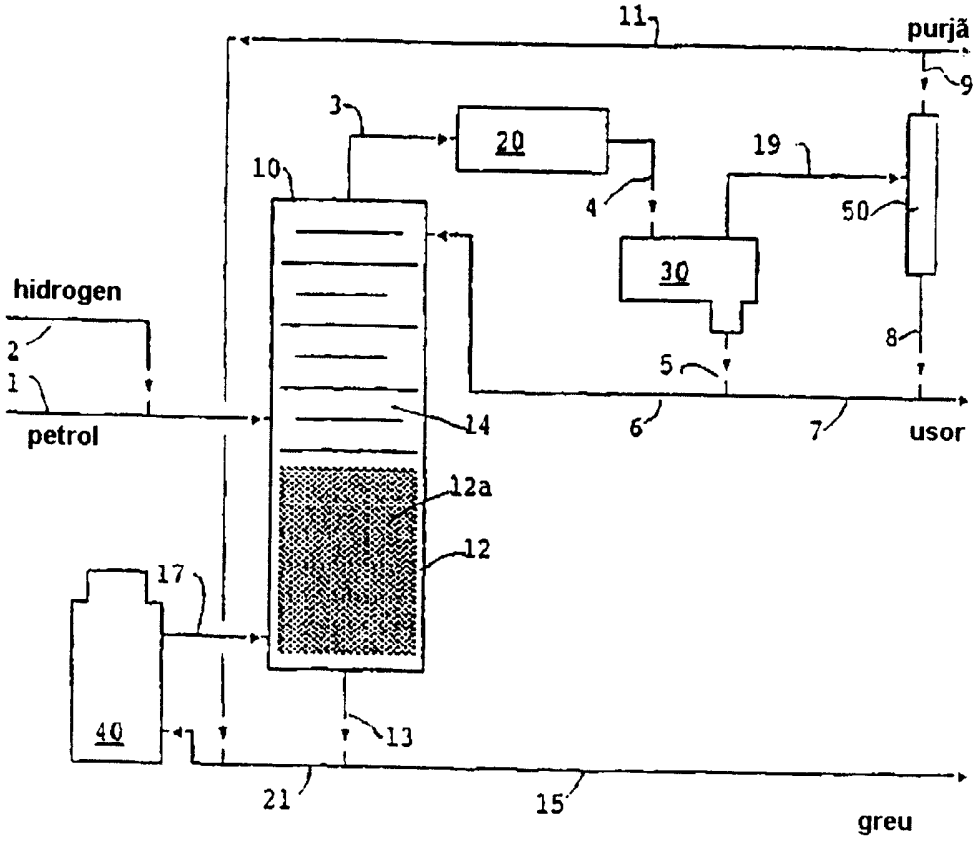


Fig. 1

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

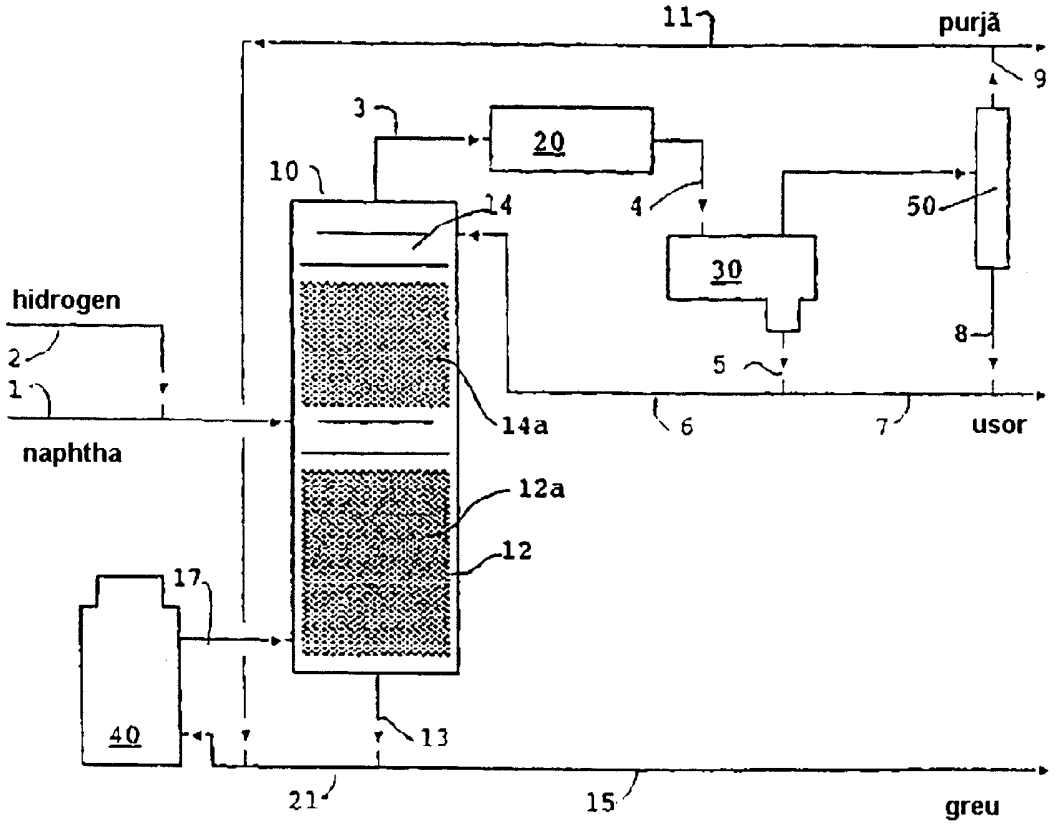


Fig. 2

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

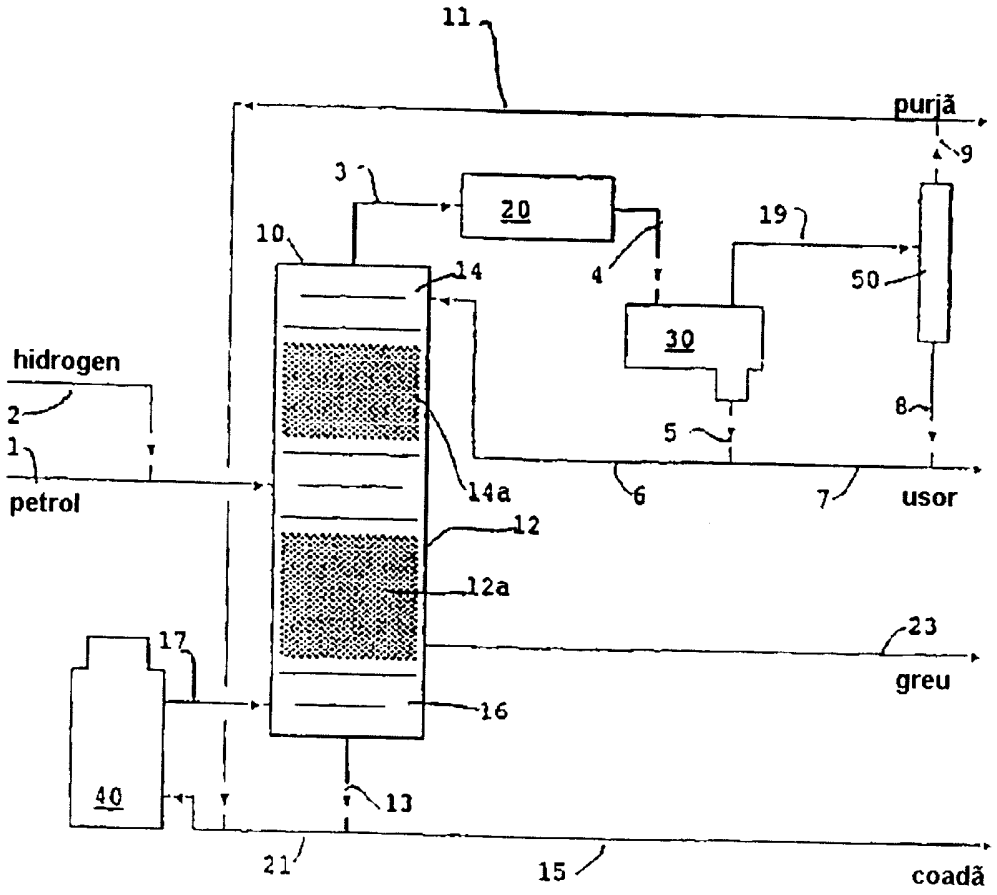


Fig. 3

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

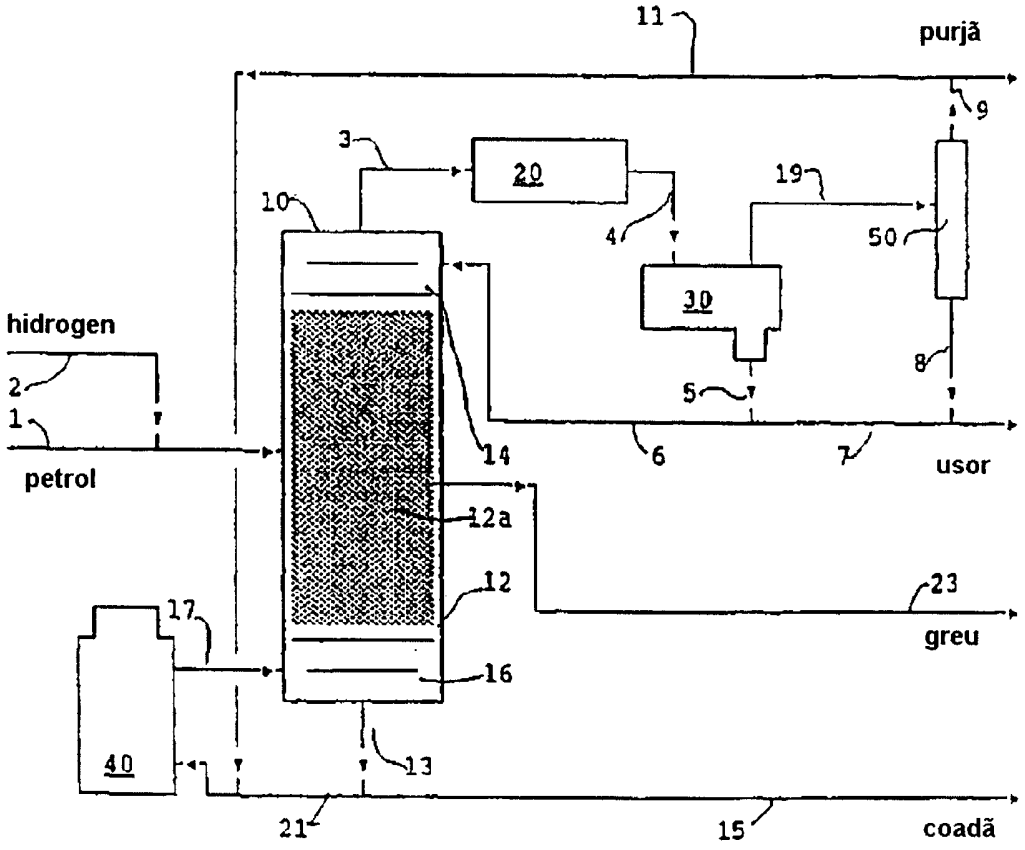


Fig. 4

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

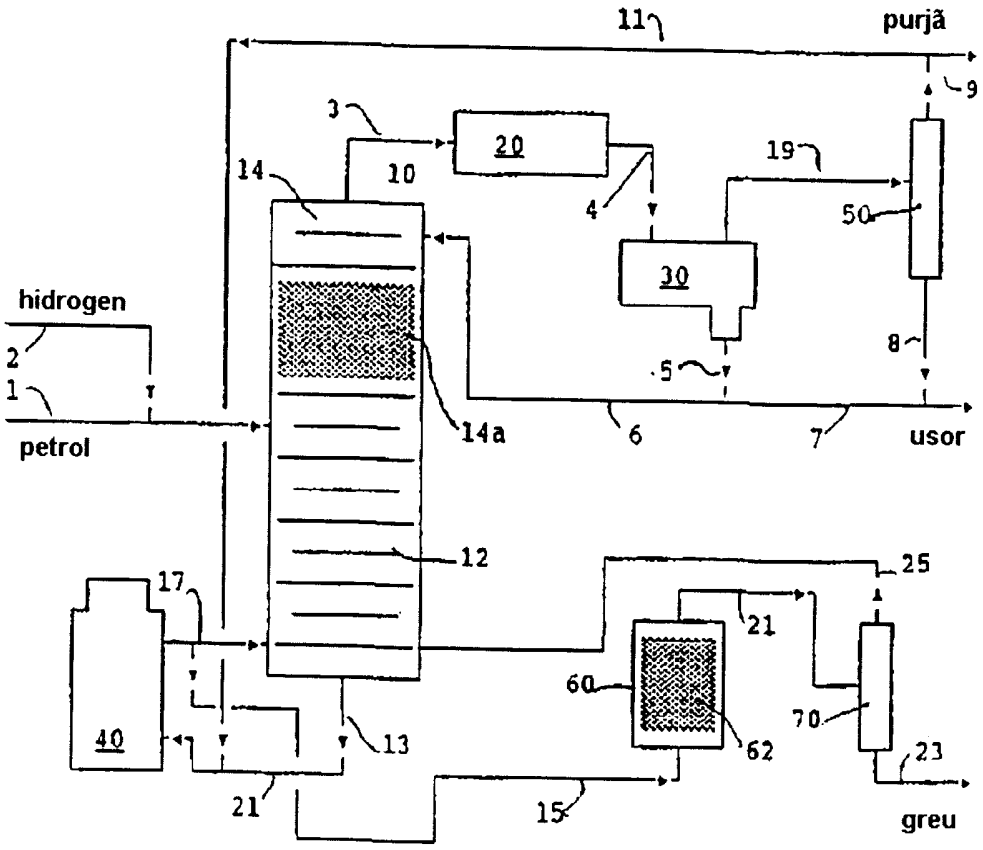


Fig. 5

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

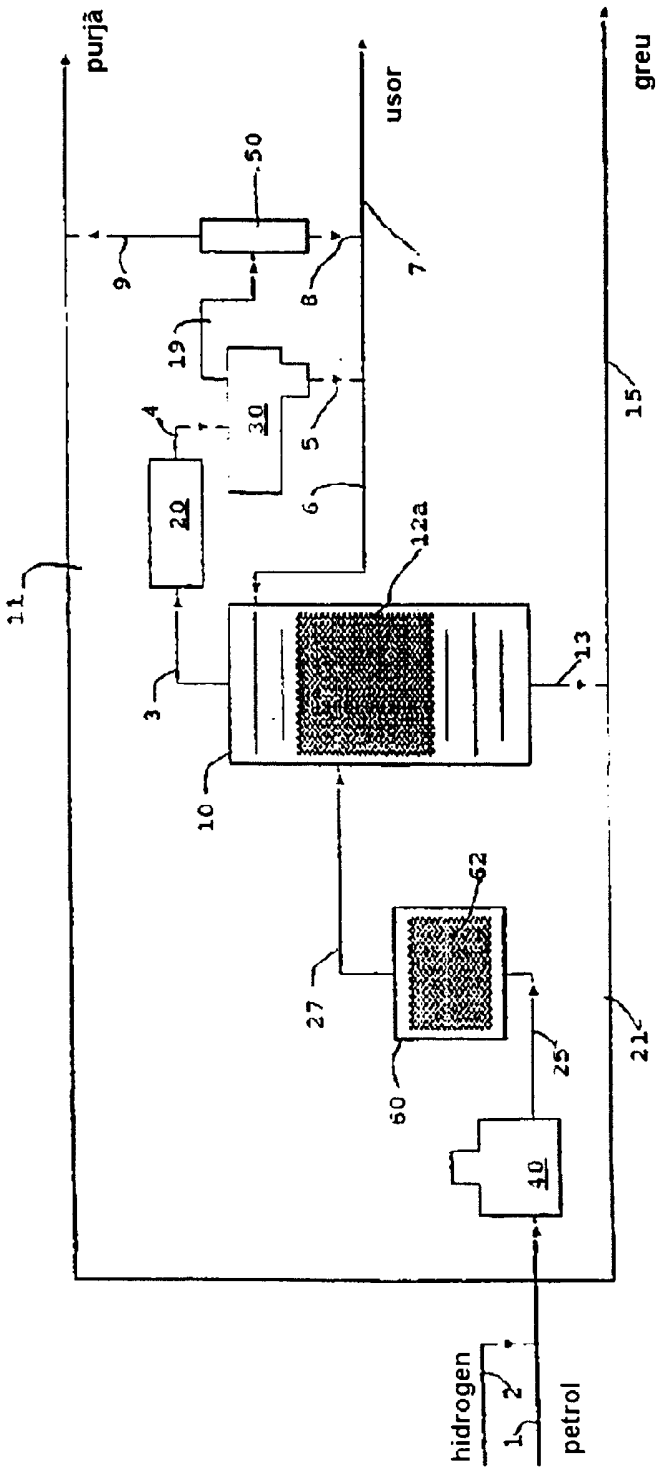


Fig. 6

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

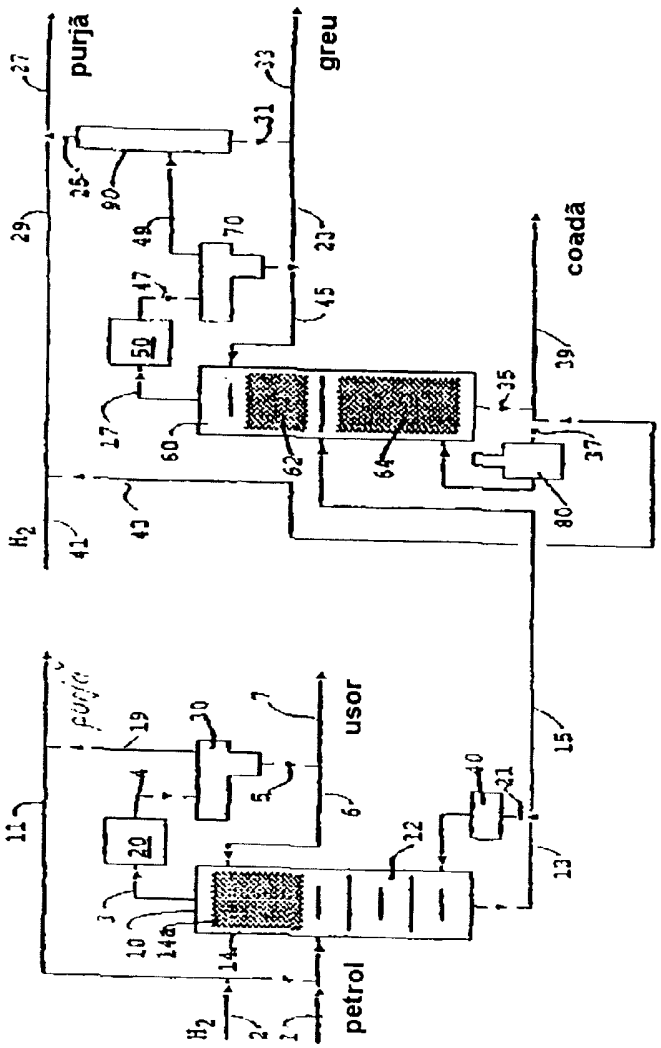


Fig. 7

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

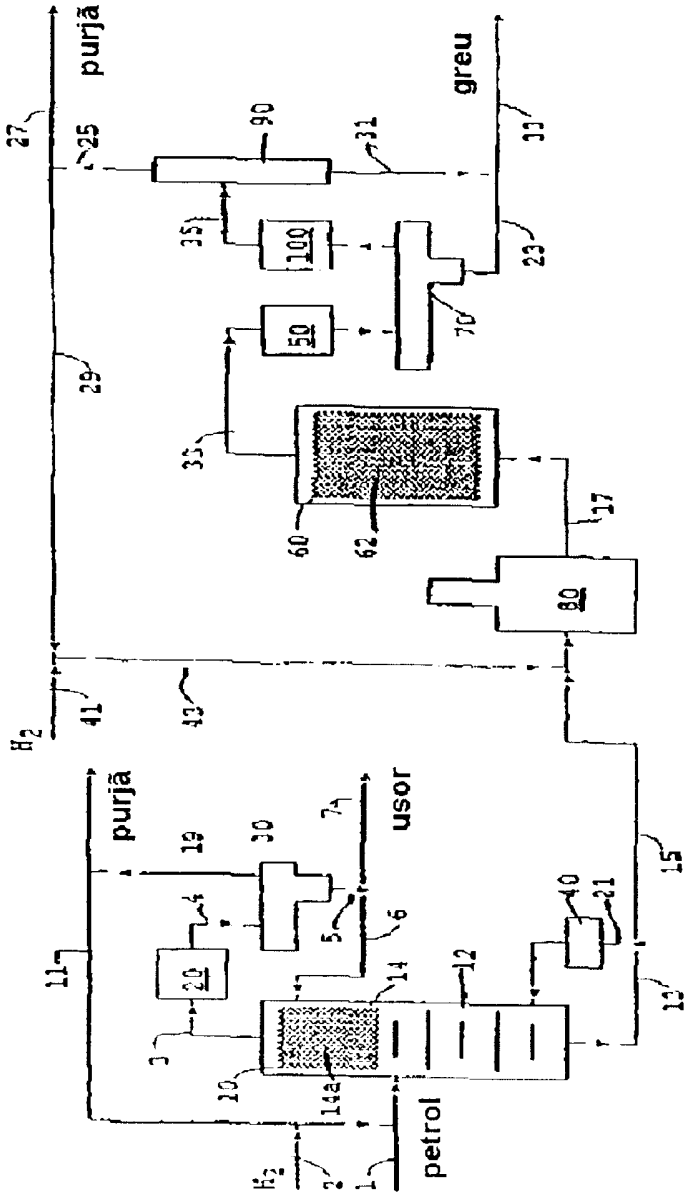


Fig. 8

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

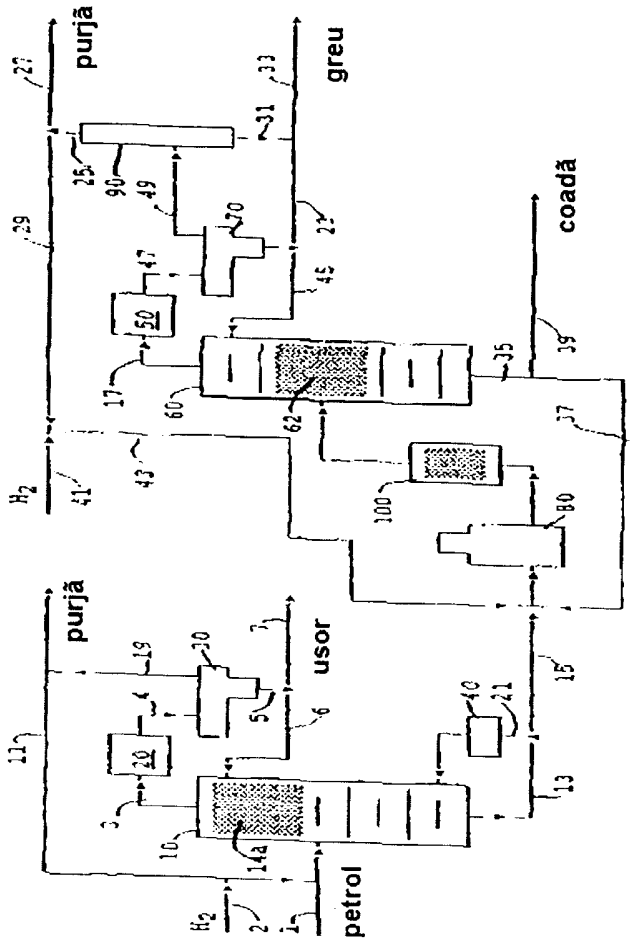


Fig. 9

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

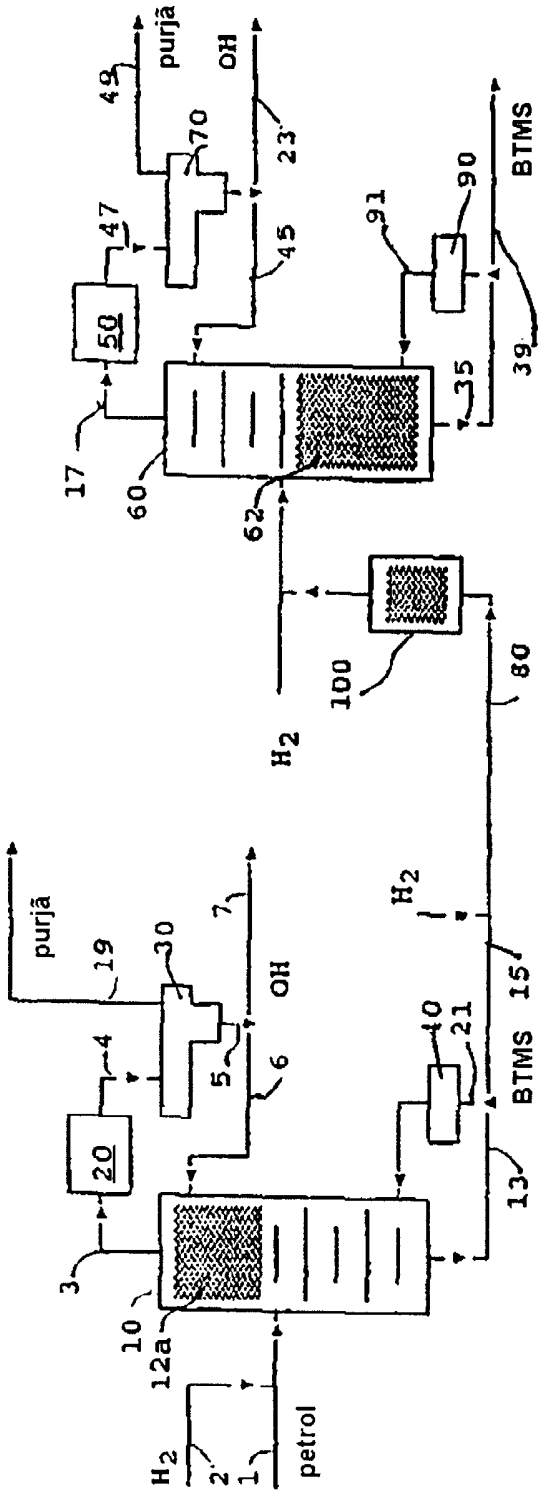


Fig. 10

(51) Int.Cl.
B01D 3/32 (2006.01);
C10G 45/00 (2006.01)

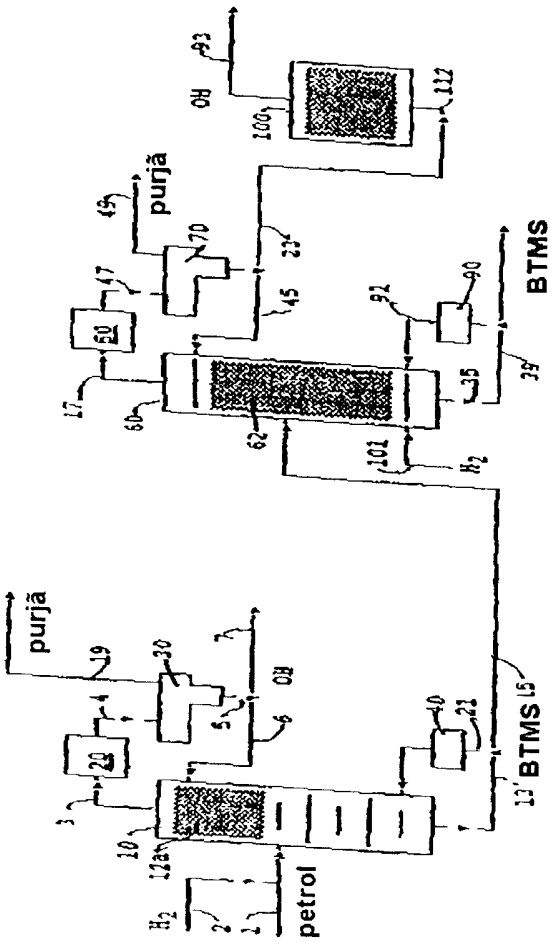


Fig. 11

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci