



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2009 00686**

(22) Data de depozit: **07.09.2009**

(41) Data publicării cererii:
29.01.2010 BOPI nr. 1/2010

(71) Solicitant:
• **ROKURA APLICAȚII INDUSTRIALE**
S.R.L., STR. RAHMANINOV, NR. 46-48,
SECTOR 2, O.P. 30, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **DUMITRESCU ANCA MĂDĂLINA**,
STR. FINTA, NR. 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• **BUMBAC GHEORGHE**,
STR. AGATHA BÎRSESCU, NR. 14, BL. V29,
ET. 1, AP. 26, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **PETCU CRISTIAN MIHAI**,
CALEA PLEVNEI, NR. 96, BL. 10D1, SC. 1,
ET. 3, AP. 7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE DESULFURARE ȘI DE
DEAROMATIZARE A MOTORINELOR CU AQUYGEN TM**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și o instalație de desulfurare și dearomatizare a motorinei brute. Procedeu conform invenției constă din aceea că motorina brută, rezultată din procesul de distilare atmosferică, având un conținut de 0,4...2% sulf și 15...20% hidrocarburi aromatice, se tratează cu un gaz provenit de la electroliza apei, constituit din 63...67% hidrogen și 30...35% oxigen într-o proporție volumetrică de 6...36 Nmc gaz de electroliză/1 mc motorină, la o temperatură de 150...250°C și o presiune de 20...50 at, în cicluri repetate de încălzire, stabilizare și răcire până la o temperatură de maximum 30°C, din care rezultă motorină tratată, având un conținut de 0,15...0,2% sulf

și 11...12% hidrocarburi aromatice. Instalația pentru aplicarea procedurii conform invenției cuprinde o autoclavă (R), un vas (FV1) separator de faze, un sistem (F) de filtrare motorină brută, niște rezervoare (FV2, FV3) de stocare motorină brută, respectiv, tratată, un sistem de reglare și informare, compus din niște debitmetre (ΦC1 și ΦC2) reglatoare și din niște indicatoare (LC și LC1) de nivel, respectiv, indicatoare de presiune (Π).

Revendicări: 2
Figuri: 7

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE DESULFURARE ȘI DE DEAROMATIZARE A MOTORINELOR CU AQUYGEN™

Invenția se referă la un procedeu de desulfurare și de dearomatizare a motorinelor cu conținut ridicat de sulf și de aromatice, prin utilizarea gazului AQUYGEN™.

Se cunoaște că la arderea motorinelor în motorul Diesel un efect favorabil de reducere a emisiei de particule se obține prin reducerea conținutului de aromatice.

De asemenea, normele actuale de poluare impun reducerea drastică a conținutului de Sulf din motorină până la nivelul de 10 ppm [masic].

Atât desulfurarea cât și dearomatizarea motorinelor se realizează în prezent prin procedee de hidrogenare catalitică la temperaturi și presiuni ridicate de reacție.

Se cunoaște tehnologia HyCycle Unicracking™, de hidrocracare catalitică la presiuni de 120 de atm, cu 25% mai mici decât cele utilizate anterior.

Se cunoaște de asemenea un procedeu de obținere a motorinei prin hidrotratarea catalitică a materiei prime provenită de la cracare, cu Hidrogen la presiuni și temperaturi ridicate în prezența a doi catalizatori: unul conținând un metal din grupa a IV-a și un metal din grupa a VIII-a depuși pe un suport neacid, iar al doilea conținând un metal din grupa a VI-a și un metal din grupa a VIII-a, depuși de asemenea pe un suport neacid. [Brevet US 5,865,985].

Un alt procedeu, constă în hidrogenarea materiei prime în prezența unui catalizator de tip sită moleculară, cu pori mari, ce prezintă o structură de tip faujasită și o aciditate mai mică de 1, care conține un metal nobil din grupa a VII-a, ce favorizează hidrogenarea/hidrocracarea compușilor aromatici și naftenici din materia primă. Prin acest procedeu se obține un combustibil diesel cu o cifră cetanică superioară. [Brevet US 6,210,563].

Este cunoscut de asemenea un gaz obținut prin electroliza unei soluții apoase alcaline, ce este un amestec de 63...67 % Hidrogen și 30...35% Oxigen. Acest gaz este cunoscut sub numele de Aquygen™, HHO sau HRG.

Calitățile speciale ale acestui gaz rezultă din capacitatea sa de reacție cu diverse materiale, fapt ce explică efortul promovării sale în diverse aplicații industriale [Brevet US 6,689,259 B1 autor Dennis J. Klein].

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în reducerea conținutului de Sulf și de aromatice din motorine în condiții blânde de reacție: la temperaturi de 150 °C.. 250 °C și presiuni de peste (>) 20 de atm, până la maxim (≤) 50 de atm, chiar în absența catalizatorilor. Concomitent cu scăderea conținutului de Sulf și de aromatice are loc și creșterea conținutului de compuși oxigenați, ceea ce contribuie la îmbutățirea combustiei în motorul Diesel.

Procedeul de desulfurare și de dearomatizare, conform invenției, constă în tratarea motorinei la temperaturi de 150 °C..250 °C și presiuni de peste (>) 20 de atm până la maxim (≤) 50 atm, conform unui ciclu tehnologic, ce este operat, în trepte succesive de temperatură și presiune, în instalația a cărei schemă este prezentată în figura 1.

Instalația are în componență un vas de tip autoclavă, poziție montaj „R”, în care are loc reacția dintre motorină și Aquygen™.

Autoclava are dotări interioare specifice tehnologiilor de hidrotratare/hidrocrare cunoscute până în prezent. Ea are facilități de încărcare cu un strat de granule de catalizator ce sunt „spălate” continuu și intens de un curent de fluid pseudo-omogen (Aquygen™ dispersat fin în motorina lichidă).

Spălarea continuă este asigurată de sistemul de agitare cu care este dotată această autoclavă – coșul ce conține catalizatorul poate fi fix, sau rotitor atunci când este montat pe arborele de rotație cu agitator. Autoclava are posibilitatea de a lucra în regim izoterm, datorită unui sistem auxiliar de încălzire/răcire controlată poziția „E”.

Pompa „P” este capabilă să vehiculeze fluidul pseudo-omogen menționat mai sus. Instalația mai cuprinde un vas separator de faze, poziția de montaj FV1, un sistem de filtrare motorină tratată, poziția de montaj F, rezervoarele de stocare motorină brută, respectiv tratată, FV2 respectiv FV3, precum și sistemul de informare și reglare, reprezentat de debitmetrele reglatoare FIC1 și FIC2 și de indicatoarele de nivel cu/fără reglare LC/LC1, precum

și de indicatoarele de presiune PI și de sistemul de reglare a temperaturii reprezentat de regulatorul TC având elementul de execuție VE.

Instalația este alimentată cu Aquygen™ direct de la generator, precum și cu Argon dintr-un sistem extern de alimentare cu acest gaz. Argonul este utilizat pentru înlăturarea cât mai completă a aerului din instalație, inclusiv din generatorul de Aquygen™ la inițierea procesului tehnologic. Instalația este protejată cu sistem de siguranță la detonație.

Instalația este prevăzută cu sistem de analiză gaz-cromatograf, atât a gazelor din incinta autoclavei, cât și a motorinei înainte și după tratare.

Proporția volumetrică totală dintre Aquygen™ și motorina ce urmează a fi tratată este de peste ($>$) $6 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$ și de maxim ($\leq$) $36 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$.

Cele mai bune rezultate din punct de vedere tehnico-economic se obțin pentru dozaje în intervalul de $12 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$... $24 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$, la presiuni de peste ($>$) 20 de atm și temperaturi de 150°C ... 250°C .

Regimul general de lucru este în două trepte ale valorilor perechii temperatură-presiune, după cum urmează: încărcare instalație cu motorină pentru realizarea proporției volumetrice prezentată, spălare cu Argon până la eliminarea completă a aerului din instalație, pusă în evidență prin măsurarea nivelului de Azot remanent, încărcare cu Aquygen™ până la eliminarea completă a Argonului, pusă în evidență prin determinarea compoziției gazelor din autoclavă, până la o presiune de peste ($>$) 20 atm la 25°C și de maxim ($\leq$) 25 atm la 25°C , urmată de încălzire la 150°C , cu viteza de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, urmată de stabilizare la 150°C , răcire la max. 30°C , urmată de evacuare gaze și reîncărcare cu Aquygen™ la presiunea de minim ($\geq$) 25 de atm la maxim 30°C și de maxim ($\leq$) 50 atm la maxim 30°C , încălzire la 200°C cu viteza de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, urmată de stabilizare la 200°C , urmată de încălzire la 250°C cu viteza de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, urmată de stabilizare la 250°C , urmată de răcire la max. 30°C , urmată de evacuarea/recircularea gazelor reziduale și filtrarea motorinei tratate pentru stocarea în rezervorul FV3.

În funcție de compoziția motorinei din punct de vedere al conținutului inițial de Sulf și de hidrocarburi aromatice, procedeul poate fi realizat numai într-o singură treaptă, după cum urmează: încărcare instalație cu motorină pentru realizarea proporției volumetrice de minim ($\geq$) $12 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$ și de maxim ($\leq$) $24 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$, spălare cu Argon până la eliminarea completă a aerului din instalație, încărcare instalație cu Aquygen™ până la eliminarea completă a Argonului, până la o presiune de peste ($>$) 20 de atm și de maxim ($\leq$) 50 atm la 25°C , urmată de încălzire la 150°C cu viteza de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, stabilizare la 150°C , răcire la max. 30°C , urmată de încălzire la 200°C cu viteza de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, urmată de stabilizare la 200°C , urmată de încălzire la 250°C cu viteza de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, urmată de stabilizare la 250°C , urmată de răcire la max. 30°C , urmată de evacuarea/recircularea gazelor reziduale și filtrarea motorinei tratate pentru stocarea în rezervorul FV3.

Durata de stabilizare este de ordinul minutelor.

În exemplul de mai jos sunt prezentate rezultatele obținute pe o motorină simbolizată cu DA, înainte și după tratarea la nivelul primei trepte de 150°C la presiunea de 21 de atm, în absența vreunui catalizator.

Principalele caracteristici fizico-chimice ale motorinei DA înaintea tratamentului sunt prezentate în tabelul 1.

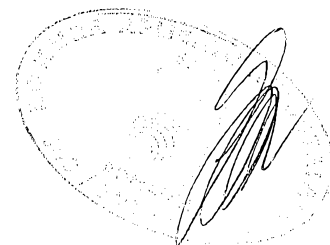
Vom nota în continuare cu DAI2 motorina tratată la 150°C .

Este prezentată compoziția gazului Aquygen™ determinată pe gaz-cromatograf cu detector de tip TCD, figura 2, precum și a gazului rezultat după prima treaptă de încălzire, figura 3.

În figura 4 este prezentată analiza elementară a Azotului, Carbonului și Hidrogenului din motorina DA înaintea tratamentului, iar în figura 5 pentru motorina DAI2.

În figura 6 este prezentată analiza spectrului de absorbție în IR, pentru motorina DA pentru determinarea compușilor oxigenați, iar în figura 7 pentru motorina DAI2.

În tabelul 1 sunt prezentate comparativ rezultatele analizelor proprietăților fizico-chimice ale motorinei DA, respectiv motorinei DAI2:



Tabelul 1

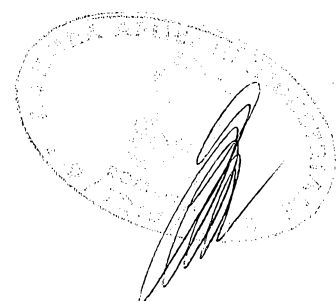
Motorina		DA	DAI2	Comparație
Caracteristici	UM			DAI2 față de DA
Distilare STAS	°C			
Inițial		175	174	0 °C
10%		260	265	+5 °C
20%		278	282	+4 °C
30%		286	292	+6 °C
40%		292	300	+8 °C
50%		298	306	+8 °C
60%		305	312	+7 °C
70%		312	320	+8 °C
80%		322	328	+6 °C
90%		335	335	0 °C
Final		352 la 98% vol. dist	346 la 97,5% vol.dist.	-
Densitate la 20 °C	kg/dm ³	0,8560	0,8600	+0,5%
Temperatura de congelare	°C	-12	-11,8	-0,2 °C
Analiza pe clase de hidrocarburi *)	% mas.	C _A =18,75%	C _A =11,58%	-38,24%
		C _N =30,30%	C _N =35,56%	+17,36
		C _P =50,95%	C _P =52,86%	+3,75%
Conținut de sulf	% mas.	0,303	0,155	-48,84%
Raport H/C		1,803	1,88	+4,27%

*) C_A= conținut aromatice, C_N=conținut naftene, C_P=conținut parafinice

Analizele benzilor de absorbție în IR realizate pe motorina DA figura 6 și pe motorina DAI2, figura 7, scot în evidență apariția compușilor oxigenați (legături Carbon-Oxigen) în domeniul 1450 cm⁻¹....1465 cm⁻¹.

Aceste analize nu scot în evidență prezența Oxigenului în compuși conținând grupări de tip – OH.

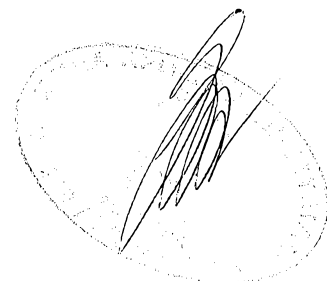
În concluzie, se constată că prin aplicarea procedurii descris s-au obținut: un randament de reducere a sulfului de 48,84% și un randament de reducere a aromaticelor de 38,24%, precum și o creștere a raportului H/C de 4,27%, simultan cu creșterea conținutului de oxigenate.

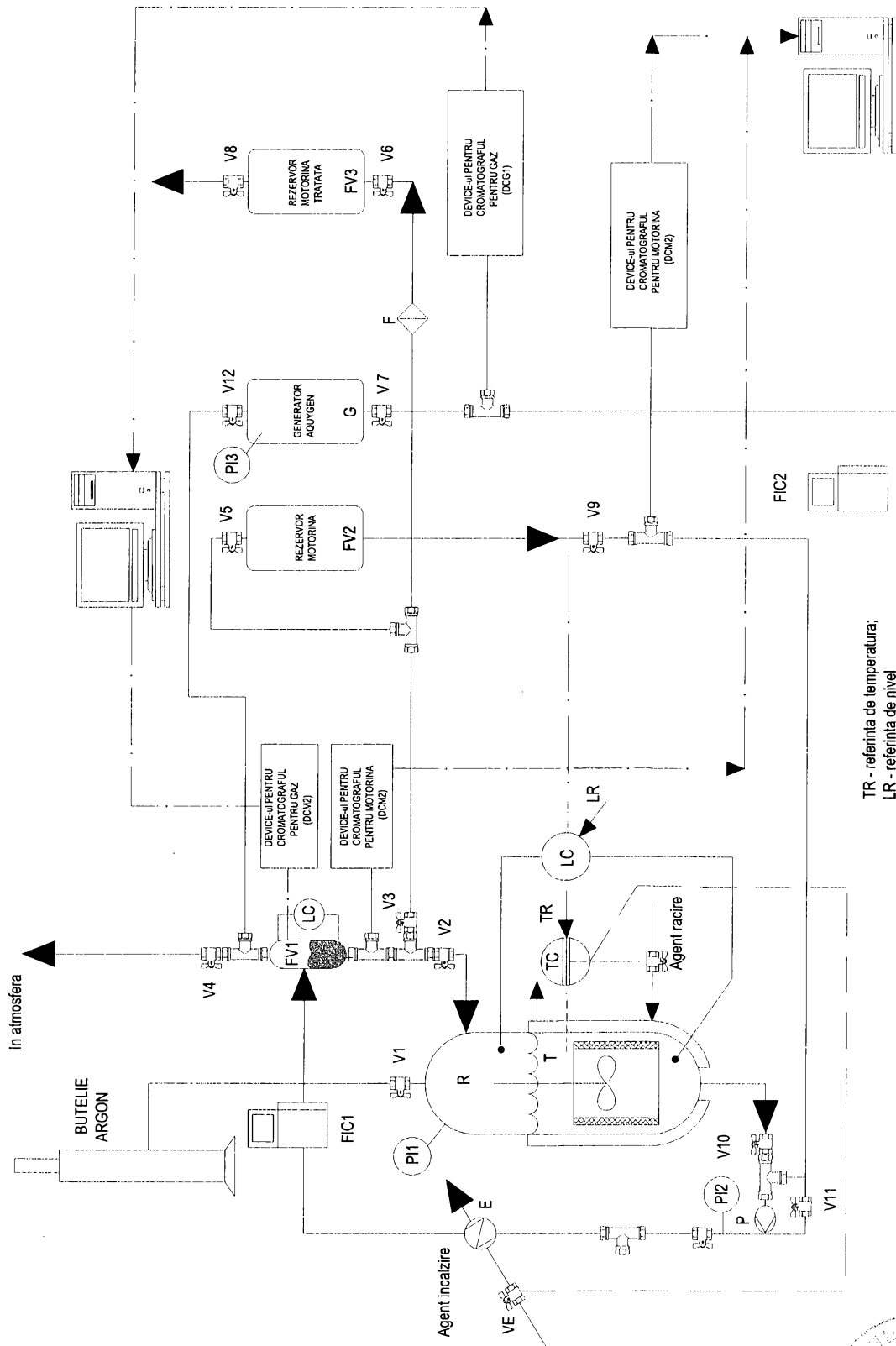


PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE DESULFURARE ȘI DE DEAROMATIZARE A MOTORINELOR CU AQUYGEN™

Revendicări

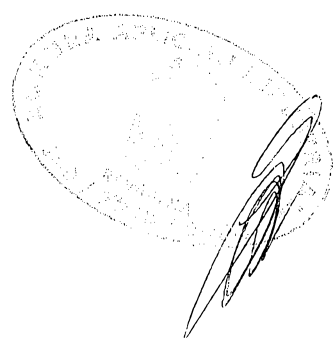
1. Utilizarea Aquygen™, cunoscut și sub denumirea de HHO sau HRG, în procesele de prelucrare a motorinelor având drept scop principal reducerea conținutului de Sulf, de aromatice, de produși nesaturați și creșterea conținutului în oxigenate caracterizate prin aceea că sunt folosite condiții blânde de reacție, respectiv rapoarte volumetrice peste $6 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$, până la $36 \text{ Nm}^3 \text{ Aquygen}^{\text{TM}} / 1 \text{ m}^3 \text{ motorină}$, presiuni de peste ($>$) 20 atm și de maxim ($\leq$) 50 atm și temperaturi în intervalul $150^\circ\text{C} \dots 250^\circ\text{C}$ și în prezența sau absența catalizatorilor.
2. Instalație de desulfurare și de dearomatizare a motorinelor în condiții blânde de reacție cu Aquygen™, cunoscut și sub denumirea de HHO sau HRG, prezentată în figura 1, caracterizată prin aceea că motorina stocată într-un rezervor este pompată într-o autoclavă, dotată cu facilități de eventuală utilizare a catalizatorilor, sistem de agitare continuă a fluidului pseudo-omogen (Aquygen™ dispersat fin în motorina lichidă) și posibilități de reglare a temperaturii, presiunii și nivelului, după care este contactată cu gaz Aquygen™ produs în generatorul instalației, după care sistemul este adus în condiții de reacție, urmată de stabilizare și răcire gaze reziduale și lichid prin sistem de schimb de căldură exterior, separare de faze, recirculare de gaze reziduale reci, după o prealabilă purjare, amestecare cu Aquygen™ proaspăt, filtrarea motorinei lichide prelucrate și depozitarea finală a acesteia.





TR - referinta de temperatura;
LR - referinta de nivel

Figura 1



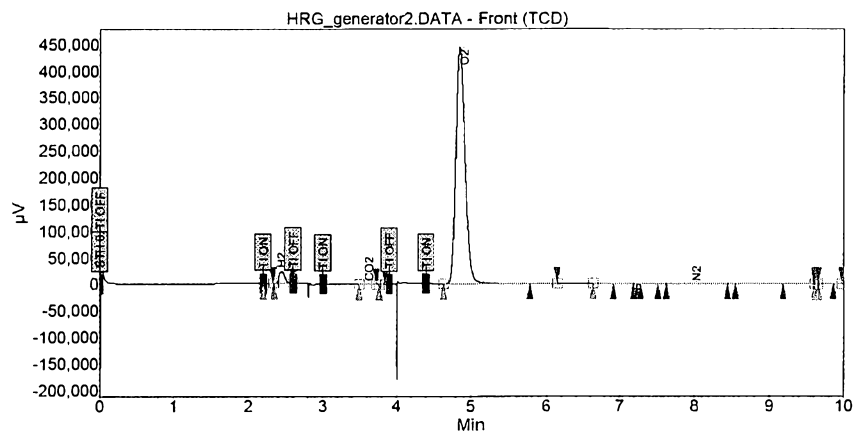
07-09-2009

28

Chromatogram : HRG_generator2_channel1

System : System_GAZE
Method : run_gaze_hydrogen
User : User1

Acquired : 7/17/2009 12:56:55 PM
Processed : 7/17/2009 1:07:04 PM
Printed : 8/20/2009 2:36:42 PM



Peak results :

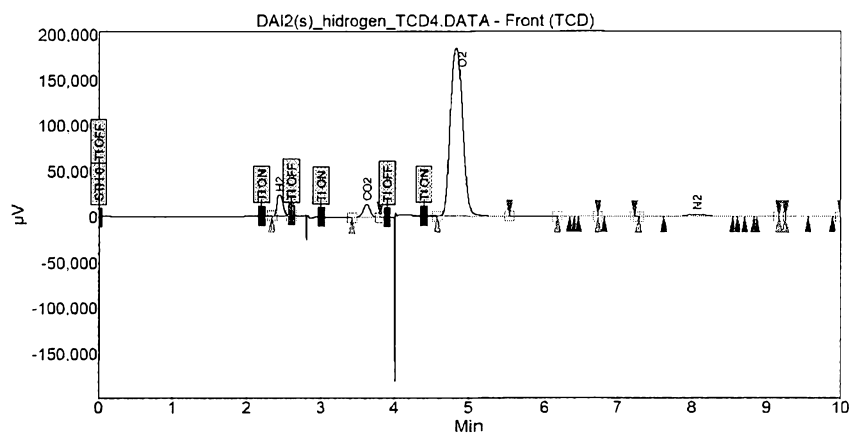
Name	Time [Min]	Quantity [%v]	Height [pV]	Area [pV.Min]	Area % [%]
H2	2.44	66.63	22085.7	1982.1	3.005
CO2	3.62	0.00	128.0	13.2	0.020
O2	4.85	34.06	445406.2	63685.8	96.562
N2	8.03	0.07	337.8	148.6	0.225
Total		100.75	468631.6	65953.3	100.000

Figura 2

Chromatogram : DAI2(s)_hydrogen_TCD4_channel1

System : System_GAZE
Method : run_gaze_hydrogen
User : User1

Acquired : 7/17/2009 12:19:59 PM
Processed : 7/17/2009 12:30:08 PM
Printed : 8/20/2009 2:32:35 PM



Peak results :

Name	Time [Min]	Quantity [%v]	Height [pV]	Area [pV.Min]	Area % [%]
H2	2.44	73.01	22745.5	2172.0	5.450
CO2	3.63	0.55	14245.9	1692.1	3.995
O2	4.83	18.84	184045.9	35231.6	88.405
N2	8.07	0.35	2236.0	779.2	1.955
Total		92.75	223912.3	39852.4	100.000

Figura 3

[Handwritten signature]

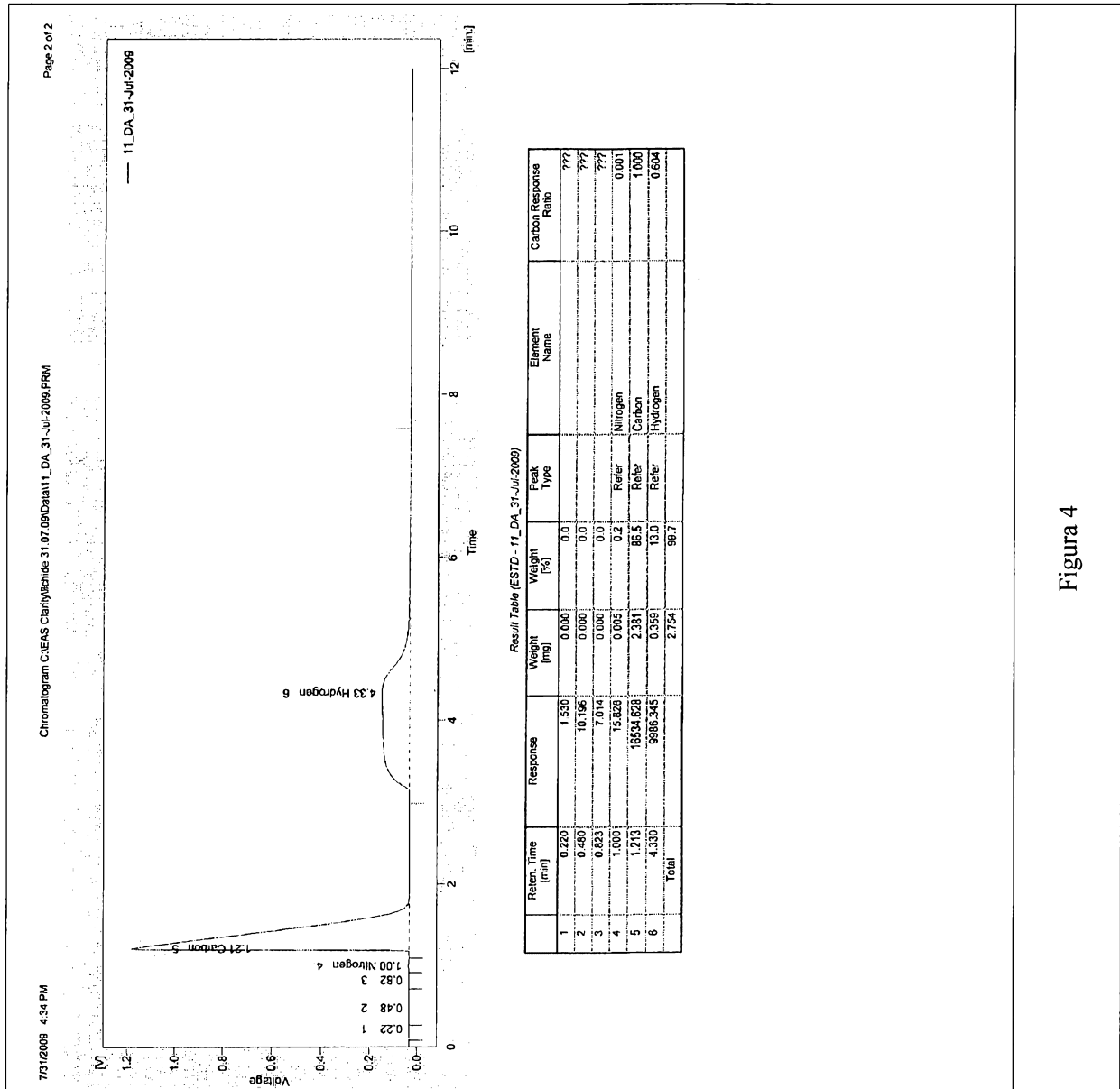
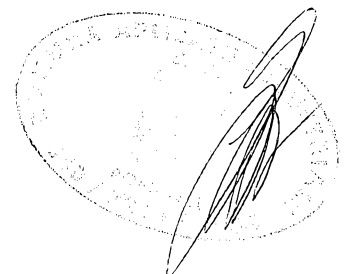


Figura 4



a-2009-00686--
07-09-2009

26

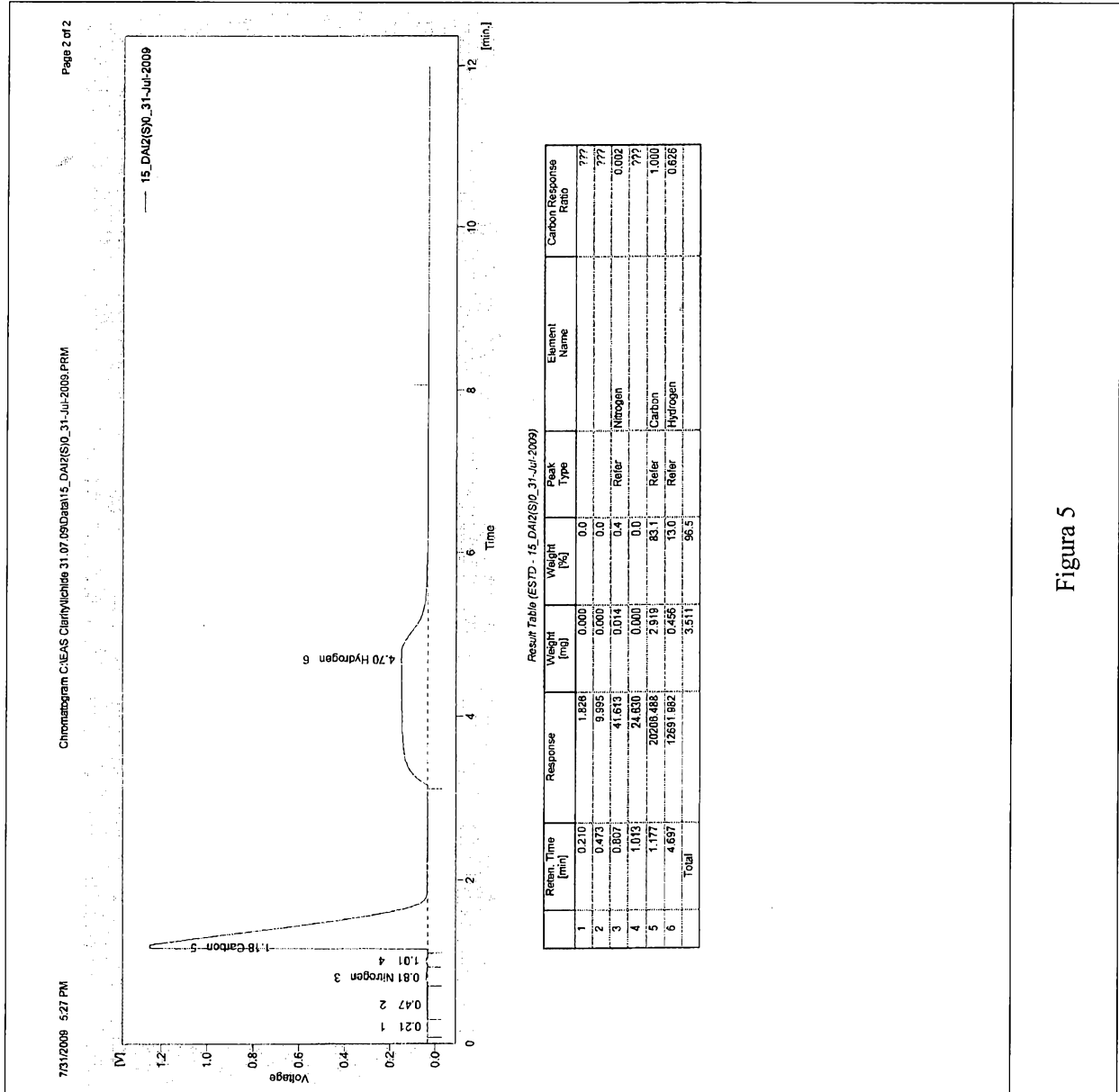
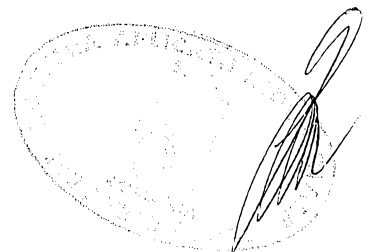


Figura 5



07-09-2009

28

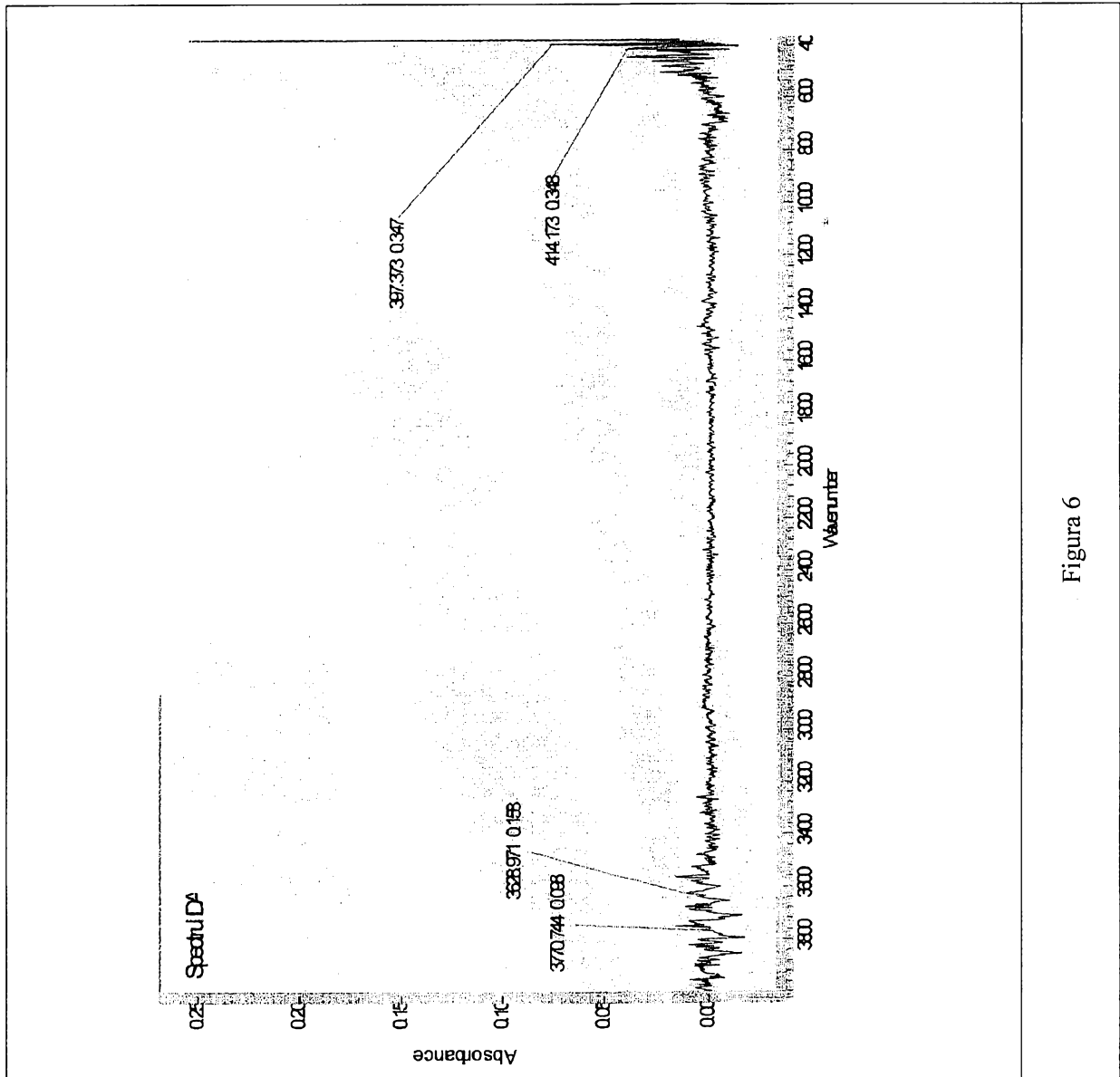


Figura 6

[Handwritten signature and circular stamp]

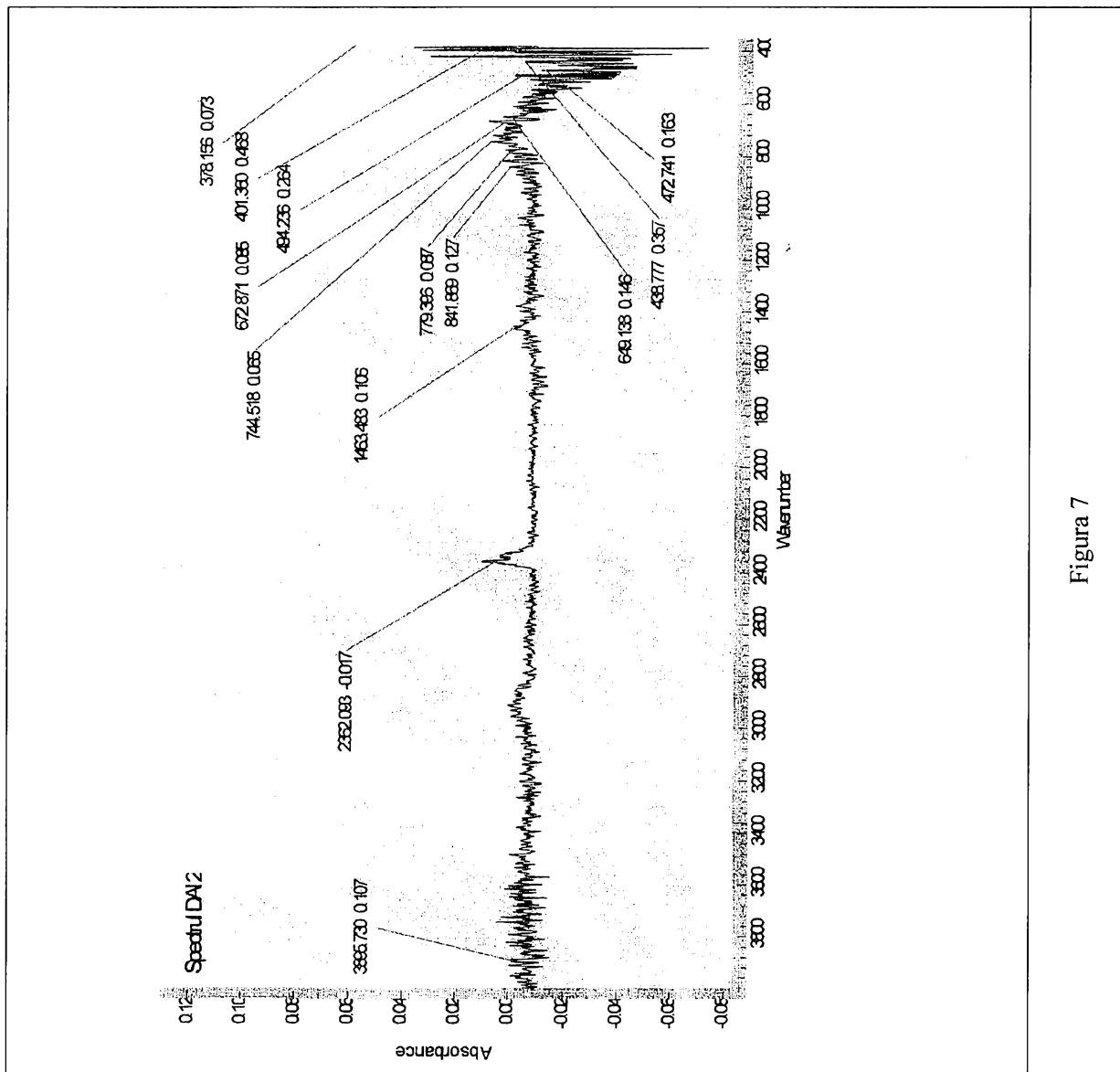


Figura 7