



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2013** BOPI nr. **12/2013**

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

(73) Titular:
• **ROKURA APLICAȚII INDUSTRIALE**
S.R.L., STR. RAHMANINOV NR. 46-48, ET. 2,
CAM. 3, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **DUMITRESCU ANCA- MĂDĂLINA**,
STR. FINTA NR. 4, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;

• **BUMBAC GHEORGHE**,
STR. AGATHA BÎRSESCU NR. 14, BL. V 29,
SC. 2, ET. 1, AP. 26, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **PETCU CRISTIAN-MIHAI**,
CALEA PLEVNEI NR. 96, BL. 10 D 1, SC. 1,
ET. 3, AP. 7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 02/21623 A1; GB 686529;
RO 122548 B1

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE DESULFURARE
ȘI DE DEAROMATIZARE A MOTORINEI BRUTE**

Examinator: **ing. ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivată, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acesteia

RO 125162 B1

RO 125162 B1

Invenția se referă la un procedeu de desulfurare și de dearomatizare a motorinei brute prin tratarea cu gaz de electroliză și la o instalație de aplicare a acestui procedeu.

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

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

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 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 [US 5865985].

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 faujasitică 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 cetică superioară [US 6210563].

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 [US 6689259 B1, autor Dennis J. Klein] rezultă din comportarea sa în reacție cu diverse materiale, ceea ce îl recomandă și pentru diverse aplicații, inclusiv cea care face obiectul prezentului brevet.

Din documentul WO 02/21623 A1, se cunoaște o metodă de tratare a combustibilului, pentru îndepărtarea sulfului prezent în compoziție. Metoda constă din punerea în contact a unui flux de combustibil ce conține hidrogen molecular ca aditiv, cu un catalizator în pat fix pe bază de nichel, pentru formarea de sulfură de nichel. Hidrogenul folosit ca aditiv în compoziția de combustibil este obținut dintr-o celulă de electroliză a apei. După tratarea prin această metodă, combustibilul obținut nu are mai mult de 0,05 ppm sulf. Instalația pe care se aplică metoda menționată se compune dintr-un rezervor de combustibil, care este legat printr-o conductă de o cameră încălzită unde se află catalizatorul în pat fix pe bază de nichel. În aceeași cameră, este introdus suplimentar hidrogen, care poate proveni fie de la o butelie de hidrogen, fie de la o celulă de electroliză a apei. În componența instalației mai intră schimbătoare de căldură și convertoare.

De asemenea, documentul GB 686529 prezintă o metodă de desulfurare a uleiului mineral obținut prin cracarea petrolului. Metoda propune înlocuirea acidului sulfuric, folosit ca reactant pentru îndepărtarea sulfului, cu hidrogen sau ozon. Hidrogenul sau ozonul produs prin electroliză se contactează cu uleiul într-un câmp oscilomagnetic.

Ca dovadă a calității gazului de electroliză este și brevetul RO 122548 B1, în care se prezintă un procedeu de obținere a combustibililor auto, care constă din tratarea combustibililor obținuți din tratarea țițeiului, cu un amestec gazos HHO, provenit din electroliza apei, prin barbotarea directă, în sistem continuu sau discontinuu, cu sau fără recircularea amestecului gazos, la temperaturi de 20...100°C, presiuni de 1...20 atm, timp de 0,2...8 h, la un raport volumetric amestec gazos HHO/combustibil de 0,1...6 Nm³/m³, rezultând un combustibil auto modificat, având un conținut de hidrogen și oxigen mai mare cu 2%, care asigură reducerea emisiilor de fum și de particule poluante.

RO 125162 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în scăderea concentrației de sulf și de compuși aromatici din motorină, pentru obținerea unei motorine cu calitate îmbunătățite.	1
Procedeul de desulfurare și de dearomatizare a motorinei brute prin tratarea cu gaz de electroliză, conform invenției, constă din aceea că motorina brută, cu un conținut masic de 0,4...2% sulf și 15...20% hidrocarburi aromatice, se tratează cu un gaz de electroliză provenit de la electroliza apei, cu un conținut volumetric de 63...67% hidrogen și 30...35% oxigen, într-un raport volumetric gaz de electroliză : motorină brută de 6...36:1 Nm ³ /m ³ , la o temperatură de 150...250°C, o presiune de 20...50 atm, în prezența catalizatorilor pe bază de Ni, Al, Mo, W, Co, metale nobile sau combinații ale acestora, sau în absența lor, ulterior motorina astfel tratată se supune unei separări de faze din care rezultă o motorină cu un conținut masic de 0,15...0,2% sulf și 11...12% hidrocarburi aromatice.	3 5 7 9 11
Instalația pentru aplicarea procedeului, conform invenției, este alcătuită dintr-un generator de gaz de electroliză a apei, un vas de amestecare pentru amestecarea motorinei brute cu gazul de electroliză, un reactor în care se desfășoară reacția, un vas separator de faze, pentru separarea fazei gazoase de faza lichidă, niște rezervoare de stocare pentru stocarea motorinei brute și, respectiv, motorinei tratate, și un sistem de reglare și informare, compus din niște debitmetre reglatoare, niște indicatoare de nivel, de presiune și de temperatură.	13 15 17
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	19
- procedeul are loc în condiții blânde de reacție;	
- concomitent cu scăderea conținutului de sulf și de aromatice, are loc și creșterea conținutului de compuși oxigenați, ceea ce contribuie la îmbunătățirea calității combustiei în motorul diesel și la reducerea gradului de toxicitate a emisiilor acestuia.	21 23
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...6, care reprezintă:	25
- fig. 1, instalația pe care se aplică procedeul de desulfurare și de dearomatizare a motorinei brute;	27
- fig. 2, compoziția gazului de electroliză, determinată pe gaz-cromatograf cu detector de tip TCD, precum și a gazului rezultat după tratare la 150°C și la presiunea de 21 atm;	29
- fig. 3, analiza elementară a azotului, carbonului și hidrogenului din motorina DA, înaintea tratamentului;	31
- fig. 4, analiza elementară a azotului, carbonului și hidrogenului pentru motorina DA12;	33
- fig. 5, analiza spectrului de absorbție în IR, pentru motorina DA pentru determinarea compușilor oxigenați;	35
- fig. 6, analiza spectrului de absorbție în IR, pentru motorina DA12 pentru determinarea compușilor oxigenați.	37
Procedeul de desulfurare și de dearomatizare, conform invenției, constă în tratarea cu gaz de electroliză cu compoziția volumetrică de 63...67% hidrogen și 30...35% oxigen, a motorinei brute cu conținut masic de 0,4...2% sulf și de 15...20% hidrocarburi aromatice la temperaturi de la 150 până la 250°C și presiuni mai mari de 20 atm, până la 50 atm, proporția volumetrică totală dintre gazul de electroliză și motorina supusă tratării fiind de peste 6 Nm ³ gaz de electroliză/1 m ³ motorină și de maximum 36 Nm ³ gaz de electroliză/1 m ³ motorină, în prezența catalizatorilor pe bază de Ni, Al, Mo, W, Co, metale nobile sau combinații ale acestora, sau în absența lor.	39 41 43 45
Conform procedeului propus în prezenta invenție, motorina brută, rezultată din prelucrarea primară a țițeiului, este pompată la presiunea cu valorile menționate mai sus și adusă în contact cu gazul provenit de la unitatea de electroliză, proporția volumetrică de	47

amestecare fiind în intervalul menționat mai sus, amestecul rezultat fiind preîncălzit până la temperaturi în intervalul menționat mai sus. Amestecul preîncălzit este supus reacției chimice, în prezența sau absența catalizatorilor menționați mai sus, durata de contactare între motorina lichidă și gazul de electroliză fiind în funcție de utilizarea sau nu a catalizatorului și de natura acestuia, de nivelul de amestecare a celor două faze, lichidă și gazoasă, precum și de compoziția motorinei brute supusă tratării. După terminarea reacțiilor chimice, amestecul bifazic este supus separării de faze, faza lichidă suferă o tratare finală, în urma căreia sunt eliminate componentele gazoase rămase dizolvate în aceasta, iar faza gazoasă, o parte se recirculă, iar cea de-a doua parte se răcește la temperatura mediului ambiant, faza condensată rezultată în urma răcirii se recirculă în proces, iar gazele necondensate sunt evacuate, după o tratare prealabilă, ca purjă de proces.

Conform fig. 1, instalația, în care are loc procesul menționat anterior, are în componență un reactor, poziție montaj **R**, în care are loc simultan contactarea interfazică între motorina lichidă și gazul de electroliză, precum și reacțiile chimice dintre componentii motorinei și cei ai gazului de electroliză.

Reactorul **R** are dotări interioare ce permit realizarea contactului intim interfazic, în prezența sau absența de catalizator solid. În cazul folosirii catalizatorilor, fluidul pseudo-omogen de motorină lichidă și gaz de electroliză spală continuu și intens catalizatorul solid, ce poate fi dispus ca structură monolitică, ca pat fix sau mobil de granule.

Procesul din instalație poate fi condus în condiții de parametri de proces controlați și reglați, realizat datorită unui sistem auxiliar de informare și reglare controlată, reprezentat de debitmetrele reglatoare **FIC1** și **FIC2** și de indicatoarele de nivel cu/fără reglare **LC1/LC2**, precum și de indicatoarele de presiune **PI** și de sistemul de reglare a temperaturii reprezentat de regulatorul **TC**, ce poate face ca regimul termic al procesului din reactor să se găsească de la situațiile limită de proces izoterm până la aceea de proces adiabat.

Motorina brută aflată în vasul de stocare **VS** (în care se stochează și condensul rezultat în urma răcirii curentului gazos rezultat din separarea efluentului din reactor în separatorul de faze **SF1**) este trimisă cu un debit controlat, cu ajutorul pompei **P**, într-un dispozitiv de amestecare **AM**, unde se amestecă cu gazul de electroliză venit comprimat de la generatorul de gaz **G**, la presiunea de lucru, în proporția de amestecare corespunzătoare. Amestecul bifazic, rezultat în urma amestecării, este apoi condiționat termic cu ajutorul schimbătorului de căldură **SC**, până la temperatura de desfășurare a procesului, după care este trimis în reactorul **R**. Efluentul din reactor trece în separatorul de faze **SF1**, unde are loc separarea fazei gazoase de faza lichidă, de unde faza lichidă, în funcție de atingerea conversiei, prin acționarea corespunzătoare a ventilelor **V1** și **V2**, o parte se recirculă în aspirația pompei **P**, iar cealaltă parte este trimisă ca produs final în sistemul de condiționare-separare **SCS**, de unde se trimite la depozitare, în depozitul **DM**. Faza gazoasă din separatorul **SF1** este răcită în schimbătorul **SCC**, astfel încât hidrocarburile volatile antrenate să fie condensate și separate în separatorul de faze **SF2**, de unde condensul rezultat se trimite în vasul de depozitare **VS**, iar faza gazoasă rămasă în separatorul **SF2** este trimisă la unitatea de separare a Hidrogenului **USH**, unde are loc îndepărtarea compușilor cu sulf și a compușilor CO_x , rezultați în urma tratării motorinei, iar hidrogenul recuperat în urma separării este recirculat în reactorul **R**. Gazele conținând compușii cu sulf și compușii CO_x rezultați în proces sunt trimise la sistemul de tratare-evacuare **SCSC**. Pe lângă dotarea cu aparatură de măsură și control adecvată conducerii controlate a procesului, instalația mai este prevăzută și cu un sistem de siguranță și protecție antiexplozivă, alcătuită, în principal, din supape de siguranță și trasee de evacuare controlată a amestecurilor cu pericol de explozie.

RO 125162 B1

Cele mai bune rezultate din punct de vedere tehnico-economic s-au obținut pentru doze în intervalul de la 12 Nm³ gaz de electroliză/1 m³ motorină...la 24 Nm³ gaz de electroliză/1 m³ motorină, la presiuni de peste 20 atm și temperaturi în intervalul 150...250°C.

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

Principalele caracteristici fizico-chimice ale motorinei DA înaintea tratamentului sunt prezentate în tabelul 1. Vom nota în continuare cu DA12 motorina tratată la 150°C.

În fig. 2, este prezentată compoziția gazului de electroliză, determinată pe gaz-cromatograf cu detector de tip TCD, precum și a gazului rezultat după tratare la 150°C și la presiunea de 21 atm, din punct de vedere al evoluției concentrației de H₂, CO₂, O₂ și N₂, și sintetizate în tabelul 2.

În fig. 3, este prezentată analiza elementară a azotului, carbonului și hidrogenului din motorina DA înaintea tratamentului, iar în fig. 4, pentru motorina DA12, și prezentate sintetic în tabelul 3.

În fig. 5, este prezentată analiza spectrului de absorbție în IR, pentru motorina DA, pentru determinarea compușilor oxigenați, iar în fig. 6, pentru motorina DA12.

În tabelul 1, sunt prezentate comparativ rezultatele analizelor proprietăților fizico-chimice ale motorinei DA, respectiv, ale motorinei DA12.

Tabelul 1

Motorina		DA	DA12	Compara- ție DA12 față de DA
Caracteristici	UM			
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.	-

RO 125162 B1

Tabelul 1 (continuare)

Motorina		DA	DAI2	Compara- ție DAI2 față de DA
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.	CA=18,75%	CA=11,58%	-38,24%
		CN=30,30%	CN=35,56%	+17,36
		CP=50,95%	CP=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 aromatic, C_N = conținut naftene, C_P = conținut parafinice

Tabelul 2

Compoziția gazului Gazul de electroliză		Compoziția gazului rezultat după prima treaptă de încălzire	
Compus	% (vol)	Compus	% (vol)
H ₂	6663	H ₂	73,01
CO ₂	0	CO ₂	55
O ₂	34,06	O ₂	1884
N ₂	0,07	N ₂	35

Tabelul 3

Motorina DA		Motorina DAI2	
Compus	% (mas)	Compus	% (mas)
Hidrogen	13,00	Hidrogen	13,00
Carbon	86,50	Carbon	83,01
Azot	0,40	Azot	0,20

Analizele benzilor de absorbție în IR realizate pe motorina DA, fig. 6, și pe motorina DAI2, fig. 7, scot în evidență apariția compușilor oxigenați (legături carbon-oxigen), în motorina tratată conform procesului, în domeniul 1450...1465 cm⁻¹.

Aceste analize nu scot în evidență prezența oxigenului în compuși conținând grupări de tip - OH, în motorina tratată.

În concluzie, se constată că, prin aplicarea procedurii descrise, 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 hidrocarburi oxigenate.

RO 125162 B1

Revendicări

- | | |
|---|------------------------|
| | 1 |
| 1. Procedeu de desulfurare și de dearomatizare a motorinei brute prin tratarea cu gaz de electroliză, caracterizat prin aceea că motorina brută cu un conținut masic de 0,4...2% sulf și 15...20% hidrocarburi aromatice se tratează cu un gaz de electroliză provenit de la electroliza apei, cu un conținut volumetric de 63...67% hidrogen și 30...35% oxigen, într-un raport volumetric gaz de electroliză : motorină brută de 6...36:1 Nm ³ /m ³ , la o temperatură de 150...250°C, o presiune de 20...50 atm, în prezența catalizatorilor pe bază de Ni, Al, Mo, W, Co, metale nobile sau combinații ale acestora, sau în absența lor, ulterior motorina astfel tratată se supune unei separări de faze din care rezultă o motorină cu un conținut masic de 0,15...0,2% sulf și 11...12% hidrocarburi aromatice. | 3
5
7
9
11 |
| 2. Instalație pentru aplicarea procedeuului definit în revendicarea 1, caracterizată prin aceea că este alcătuită dintr-un generator (G) de gaz de electroliză a apei, un vas de amestecare (AM) pentru amestecarea motorinei brute cu gazul de electroliză, un reactor (R) în care se desfășoară reacția, un vas separator de faze (FV1) pentru separarea fazei gazoase de faza lichidă, niște rezervoare de stocare (FV2 și FV3) pentru stocarea motorinei brute și, respectiv, a motorinei tratate, și un sistem de reglare și informare compus din niște debitmetre reglatoare (FIC1 și FIC2), niște indicatoare de nivel (LC și LC1), de presiune (PI) și de temperatură (TC). | 13
15
17
19 |

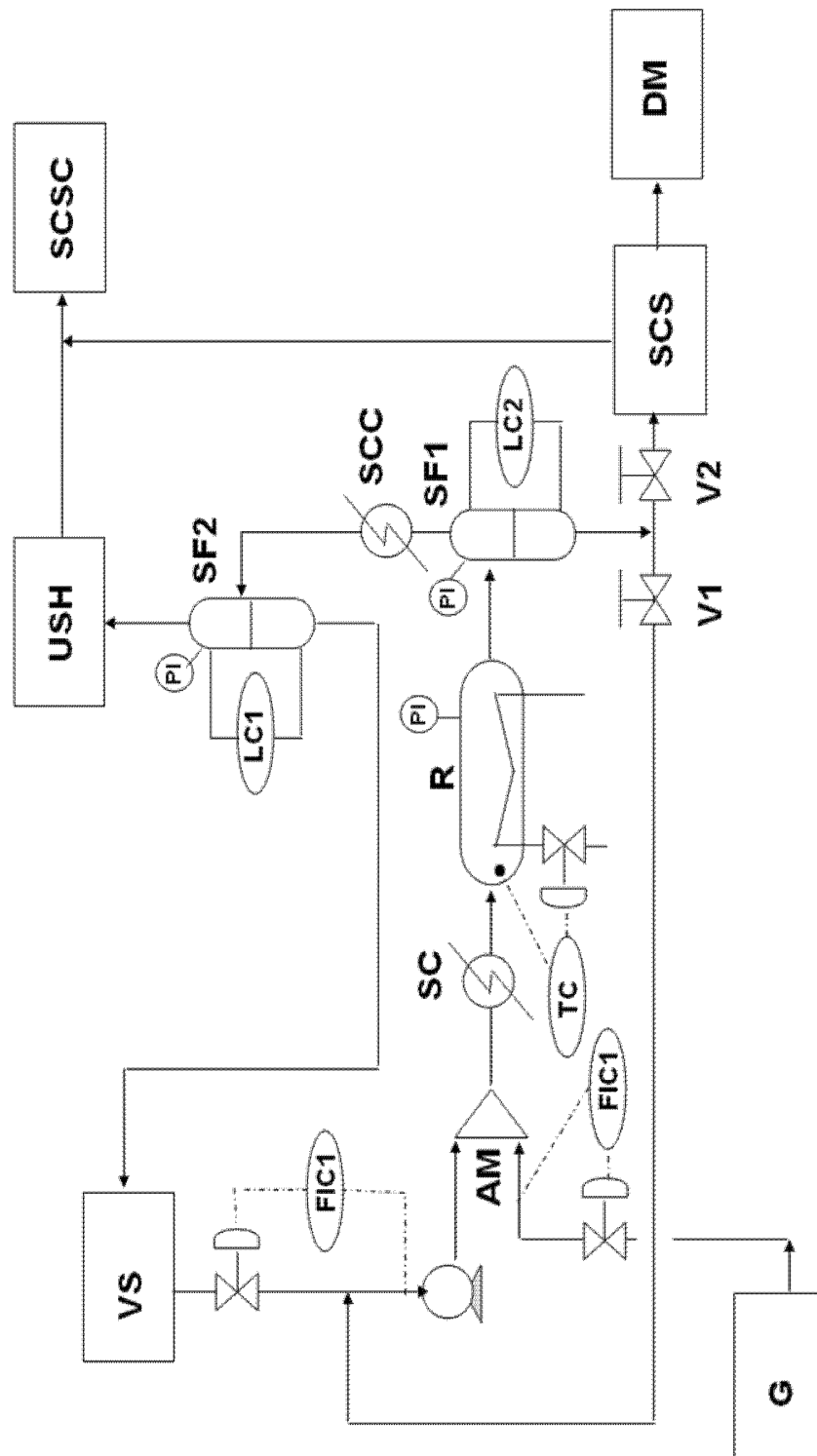
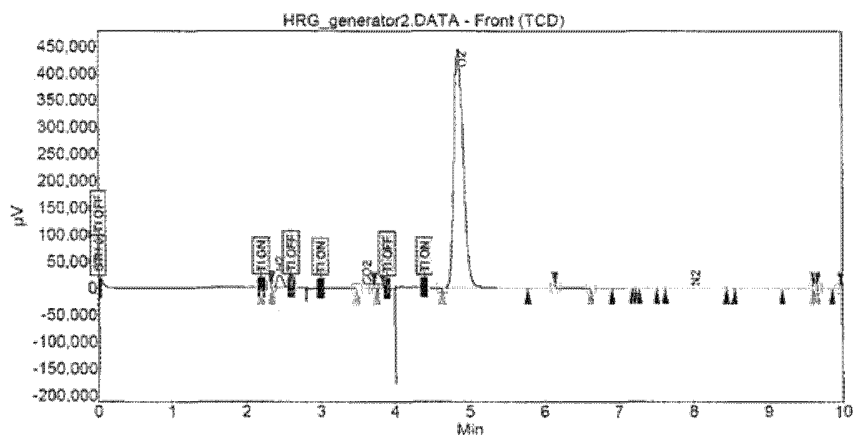


Fig. 1

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

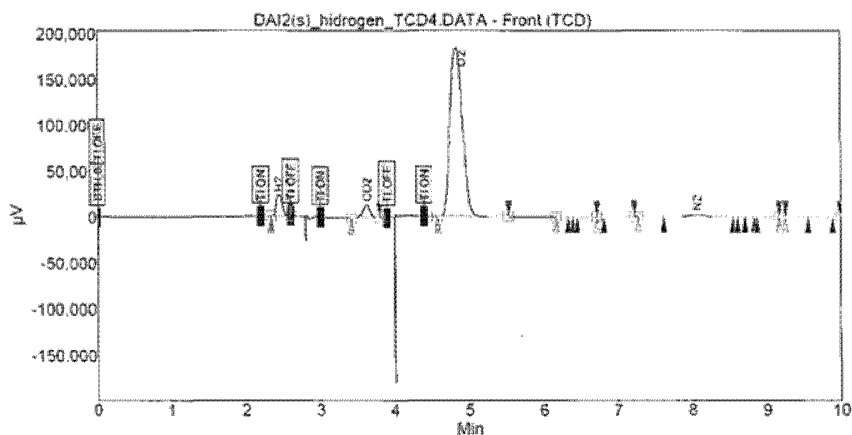


Compoziția gazului înainte de tratare

Chromatogram : DAI2(s)_hidrogen_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



Compoziția gazului după tratare

Fig. 2

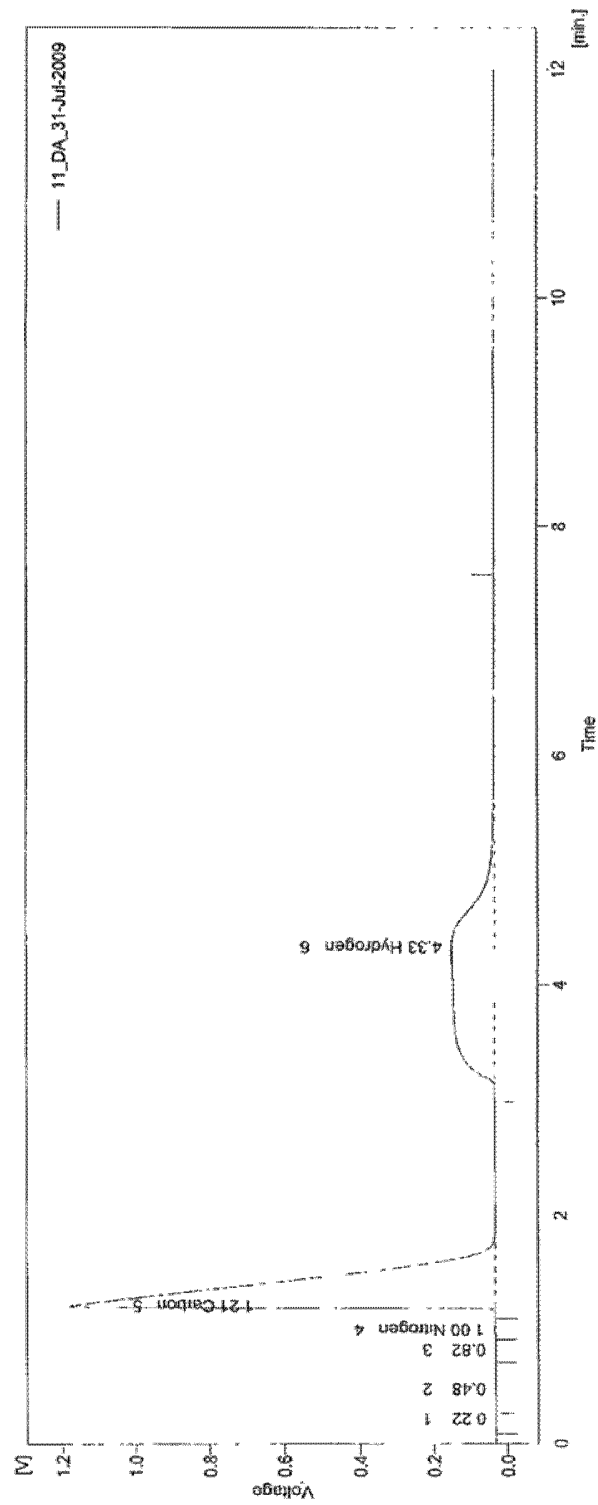


Fig. 3

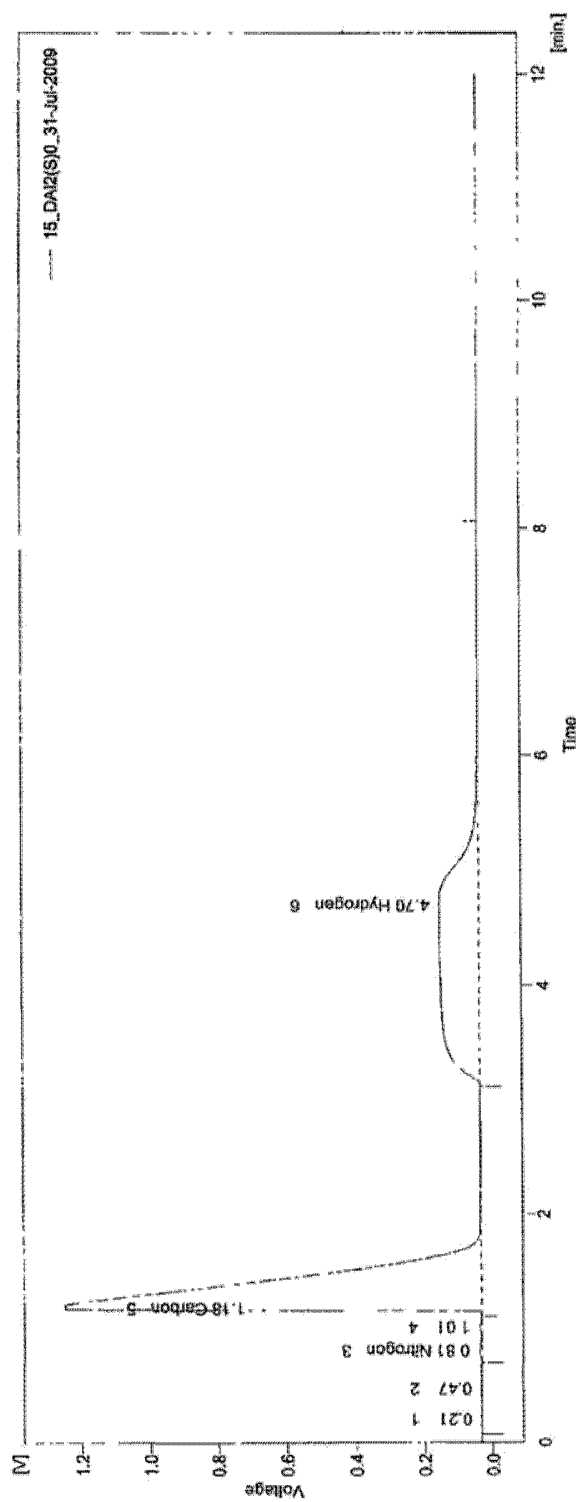


Fig. 4

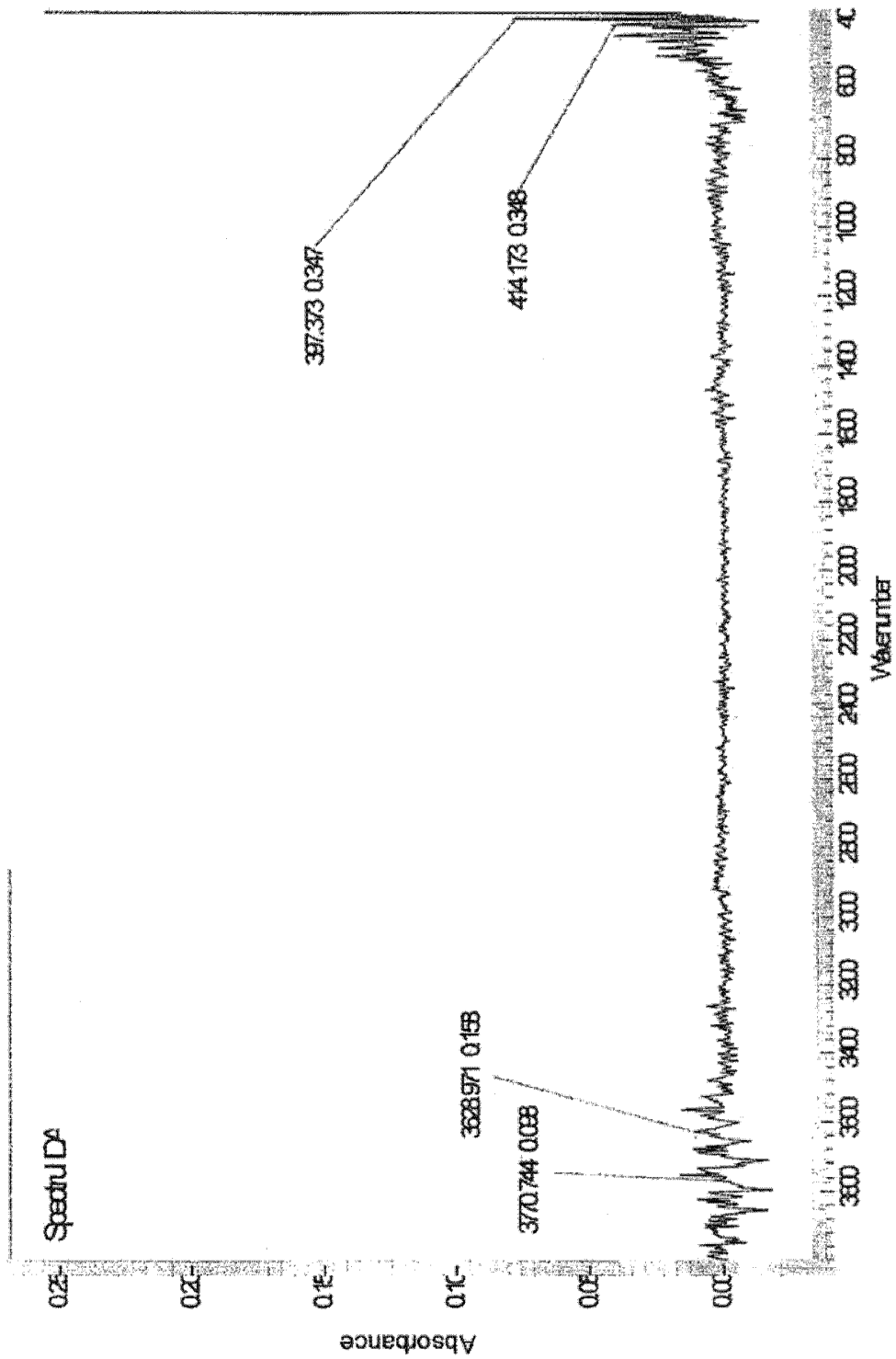


Fig. 5

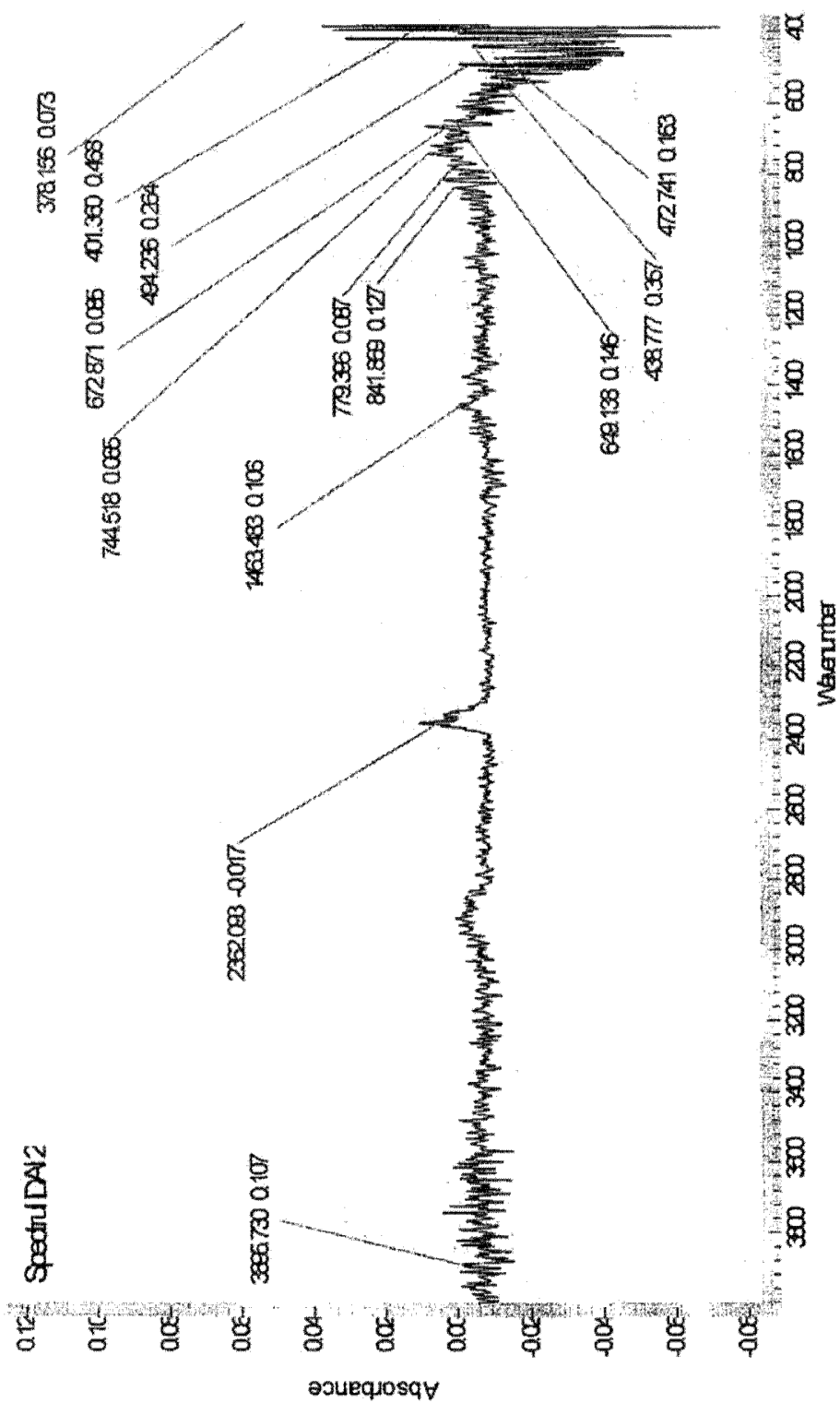


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 1137/2013