



(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 hidrotatrarea 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<sub>2</sub>S; 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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S; 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

1 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  
3 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  
5 de fierbere sunt tratate separat în funcție de cantitatea de sulf din fiecare fracție și de  
utilizarea finală a fiecărei fracții.

7 Fluxurile de distilat petrolier conțin o mulțime de componente chimice organice. În  
general, fluxurile sunt definite prin intervalele lor de fierbere care determină compozițiile.  
9 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,  
11 precum și produse saturate (alcani) și produse polinesaturate (diolefine). În plus, aceste  
componente pot fi reprezentate și de oricare dintre posibili izomeri ai acestor compuși.

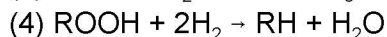
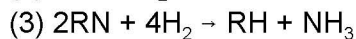
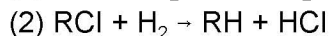
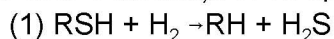
13 Compoziția petrolului netratat, așa cum vine de la distilarea primară, sau fluxul de  
petrol primar, este influențată de sursa primară. Frațiile petroliere din surse primare  
15 parafinice conțin preponderent catene liniare saturate sau compuși ciclici. Ca regulă  
generală, cea mai mare parte dintre așa numitele produse și fracții petroliere "dulci" (cu puțin  
17 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.  
19 Tratamentul diferitelor fracții petroliere liniare poate diferi puțin în funcție de compoziția  
acestora, datorită sursei primare.

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

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

29 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  
31 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  
33 îndeplinirea reglementărilor privind mediul înconjurător.

35 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 alumina.  
37 Suplimentar, se alimentează cantități mari de hidrogen. Următoarele ecuații ilustrează  
reacțiile dintr-o instalație HDS tipică:



43 Condițiile tipice de operare pentru reacțiile HDS sunt:

Temperatura, °C (°F) 600-780

45 Presiune,  $\cdot 10^6$  N/m<sup>2</sup> (psig) 4,137-4,916 (600-3000)

Debit de reciclu H<sub>2</sub>, m<sup>3</sup>/L (mSCF/bbl) 0,267-0,534 (1500-3000)

47 Completare cu H<sub>2</sub> proaspăt, SCF/bbl 0,1246-0,178 (700-1000)

După ce hidrotratarea este completă, produsul poate fi fracționat sau pur și simplu  
49 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 sulful 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 sulfului 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 <sub>5</sub> 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, predominant, 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 <b>US 5320742</b> 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 <sub>5</sub> valoroase (amilene), care sunt folosite în prepararea eterilor.	21 23 25
Din brevetul <b>US 5779883</b> , 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 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> (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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> S;	47

# RO 123255 B1

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

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

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

7 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  
9 substanțiale de olefine. Substanțial, tot sulful din fracția grea este transformat în H<sub>2</sub>S prin  
hidrodesulfurare și imediat îndepărtat prin distilare de hidrocarburi.

11 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  
13 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  
15 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  
17 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  
19 combinată cu reactoare cu pat fix cu o singură trecere standard sau o altă coloană de  
distilare reactor pentru un tratament fin.

21 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  
23 distilarea se desfășoară concomitent în coloană.

Într-o formă de realizare preferată, catalizatorul este preparat sub formă de umplutură  
25 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,  
27 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.

29 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  
31 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  
33 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  
35 îndepărtat direct de sub patul de catalizator inferior.

Fig. 4 reprezintă o schemă de flux simplificată într-o variantă de realizare a fig. 3,  
37 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  
39 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  
41 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  
43 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  
45 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. 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-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. Frațiile 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. Frațiile 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. 6,11C 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),  $\alpha$ -metilbutil mercaptan (p.f. 117,2°C sau 234°F),  $\alpha$ -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, hidrotratate.

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  
17 sau nichel. Catalizatorii adecvați pentru reacția de hidrodesulfurare includ cobalt-molibden,  
nichel-molibden și nichel-wolfram. Metalele sunt în general prezente sub formă de oxizi  
19 depuși pe un suport neutru, cum ar fi alumină, silica-alumină ș.a. Metalele sunt reduse la  
sulfură, fie în timpul utilizării, fie înainte de utilizare, prin expunere la fluxuri conținând  
21 compuși cu sulf. Catalizatorul poate, de asemenea, cataliza hidrogenarea olefinelor și  
poliolefinelor conținute în petrolul ușor cracat și conduce la un grad mai mic de izomerizare  
23 a unora dintre monoolefine. Hidrogenarea, în special cea a monoolefinelor din fracția ușoară  
poate să nu fie dorită.

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

27 *Tabel*

29	Producător	Criterion Catalyst Co.
	Denumire	C-448
	Formă	Extrudat cu trei-fețe
31	Dimensiunea nominală	1,2 mm diametru
	Metal, % în greutate	
33	Cobalt	2-5%
	Molibden	5-20%
35	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)\*10<sup>6</sup> N/m<sup>2</sup> (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)\*10<sup>6</sup> N/m<sup>2</sup> (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 presiunea 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 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> (75-300 psig)	
Presiune parțială H <sub>2</sub>	(0,0414-2,068)*10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> (6-75 psig)	
LHSV a petrolului	aproximativ 1-5	
Debit H <sub>2</sub>	1,78* 10 <sup>-3</sup> -0,178 m <sup>3</sup> /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 H<sub>2</sub>S 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. Frația cu punct de fierbere coborât, care conține compuși cu sulf ce se pot îndepărta mult

# RO 123255 B1

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

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

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

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

23 În fig. 1 catalizatorul **12a** este încărcat numai în secțiunea de stripare **12** din aparatul  
24 **10** de fracționare al petrolului configurat sub formă reactor tip coloană de distilare.  
25 Alimentarea petrolului în reactorul **10** tip coloană de distilare se realizează mai sus de  
26 secțiunea de stripare printr-o conductă **1** și este amestecat cu hidrogenul din conducta **2**.  
27 Secțiunea de rectificare **14** este fără catalizator, pentru a preveni componentele ușoare de  
28 a fi supuse catalizatorului de hidrodesulfurare și a preveni saturarea nedorită a olefinelor.  
29 Petrolul ușor este adus la fierbere în secțiunea de rectificare **14** și îndepărtat împreună cu  
30 hidrogenul nereacționat și  $H_2S$  sub formă de cap de distilare, prin conducta **3**. Petrolul ușor  
31 este condensat în condensatorul **20** și separat de hidrogen și  $H_2S$  și alte produse ușoare, în  
32 vasul de stocare/separare **30**. Produsele ușoare necondensate sunt îndepărtate din  
33 separatorul **30** prin conducta **19** și trecute printr-o coloană cu talere **50**, unde orice lichid  
34 (antrenat sau ulterior condensat) este îndepărtat prin conducta **8** și amestecat cu petrolul  
35 ușor din conducta **7**. Lichidul din separator este evacuat prin conducta **5**, o fracție fiind  
36 returnată la coloana de distilare reactor sub formă de reflux prin conducta **6**. Produsul  
37 petrolier este evacuat prin conducta **7**. Frația de petrol greu este supusă la hidrodesulfurare  
38 pe catalizatorul **12a** din secțiunea de stripare și este evacuată sub formă de produs de blaz  
39 prin conducta **13**. O porțiune din produsul de blaz este recirculată prin refierbătorul **40** prin  
40 conductele **21** și **17**. Produsul de petrol greu este evacuat prin conducta **15**. Cea mai mare  
41 parte din gazul din coloana cu talere **50** este recomprimat și reciclat la refierbătorul **40** prin  
42 conducta **11**. Poate fi prevăzută o purjă pentru a preveni formarea de hidrocarburi inerte  
43 prezente în mod normal în fluxurile de hidrogen de rafinare și pentru a îndepărta o parte din  
44  $H_2S$ .

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

47	Presiune	$(0,689-2,068) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (100-300 psig)
	Debit $H_2$	0,849- 2,836 $\text{m}^3/\text{h}$ (30-1000 scfb)
49	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 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 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. Condițiile de operare preferate și rezultatele obținute în coloana de distilare reactor din fig. 2 sunt după cum urmează:

Presiune	$(0,689-2,068) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (100-300) psig	
Debit H <sub>2</sub>	0,849- 2,836 m <sup>3</sup> /h 30-1000 scfb	11
Presiune parțială H <sub>2</sub>	$(0,0069-0,413) \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ (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 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 parte din produsul de blaz este recirculată prin reținerul **40** prin conducta **21**. Un produs de coadă, care are temperatură de fierbere mai mare decât fracția 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 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 **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. 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 refractari.

Fig. 5 prezintă o formă de realizare folosită atunci când conținutul de sulf din fracția grea este astfel încât aceasta necesită tratarea în condiții semnificativ diferite decât cele din aparatul de fracționare. Patul de catalizator **14a** este plasat în secțiunea de rectificare **14**, 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 **60** cu pat fix, cu o singură trecere, conținând un pat de catalizator de hidrosulfurare **62**. Efluentul este trecut printr-un separator **70** de presiune ridicată, de unde petrolul greu este evacuat prin conducta **23**. Vaporii din separatorul de presiune ridicată sunt reciclați la secțiunea de stripare **12** prin conducta **25**.

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** 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 reîncărcat cu catalizator de hidrosulfurare sau regenerat decât reactorul **10** tip coloană de distilare.

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 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 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

# RO 123255 B1

1 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  
3 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  
5 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  
7 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  
9 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  
11 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  
13 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)
17 Presiune *10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup>	0,172-0,862; (25-125 psig)	0,689-2,068; (100-3000 psig)
19 Debit H <sub>2</sub>	(5,34-53,4)*10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /L 30-300 scfb	0,849- 2,836 m <sup>3</sup> /h (30-1000 scfb)
21 Presiune parțială H <sub>2</sub>	(0,0034-0,0689)*10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> 0,5-10 psi	(0,0069-0,413) *10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> 1-60 psi
% HDS	85-95 (OH's)	50-98
23 WHSV	0,2-5,0	0,2-5,0

25 Procedul 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**.  
27 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  
29 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**  
31 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**.  
33 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**.

35 Fig. 9 prezintă a variantă a procedurii 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  
37 **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  
39 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  
41 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  
43 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  
45 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 <b>25</b> este	1
reciclată prin conducta <b>29</b> . O porțiune mai mică este purjată prin conducta <b>27</b> , pentru a	3
preveni formarea de produse inerte. O parte din produsul de petrol greu este returnată sub	3
formă de reflux prin conducta <b>45</b> . Lichidul este preluat din coloana cu talere <b>90</b> prin conducta	5
<b>31</b> și amestecat cu produsul de petrol greu din conducta <b>23</b> și evacuat prin conducta <b>33</b> . Prin	5
conducta <b>41</b> se completează cu hidrogen atât cât este necesar și amestecat cu reciclul în	7
conducta <b>43</b> și alimentat la încălzitorul <b>80</b> .	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 <b>60</b> de tip coloană de distilare	9
are patul ei de catalizator <b>62</b> , 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
<b>100</b> , conținând un pat de catalizator <b>112</b> 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 <sub>2</sub> S suficient de scăzute pentru reacție.	17
Totuși, dacă se dorește, gazul reciclat poate fi purificat folosind metode convenționale	19
pentru a îndepărta H <sub>2</sub> S.	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

# RO 123255 B1

## Revendicare

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25

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

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

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

(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

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

(d) evacuarea respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât, H<sub>2</sub>S și hidrogenului nereacționat din respectivul reactor tip coloană de distilare, sub formă de cap de distilare;

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

(f) răcirea respectivului cap de distilare pentru condensarea respectivului petrol cu un interval de fierbere coborât și separarea lui de hidrogen și H<sub>2</sub>S;

(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.

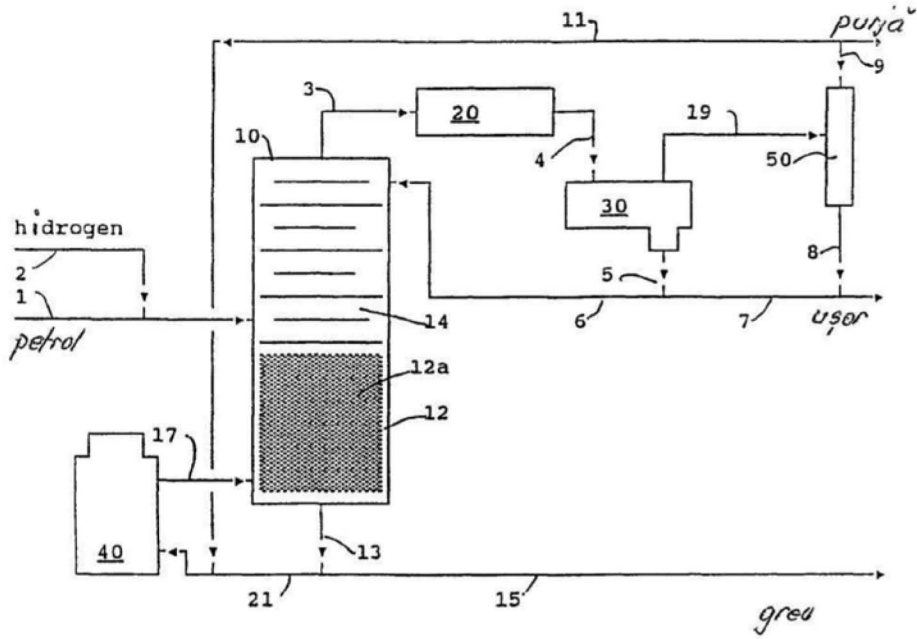


Fig. 1

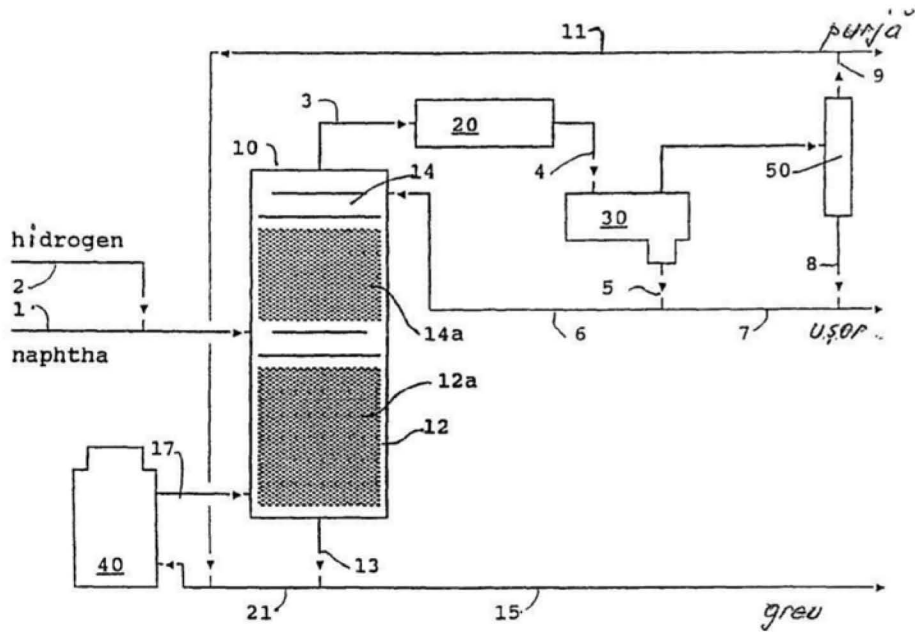


Fig. 2



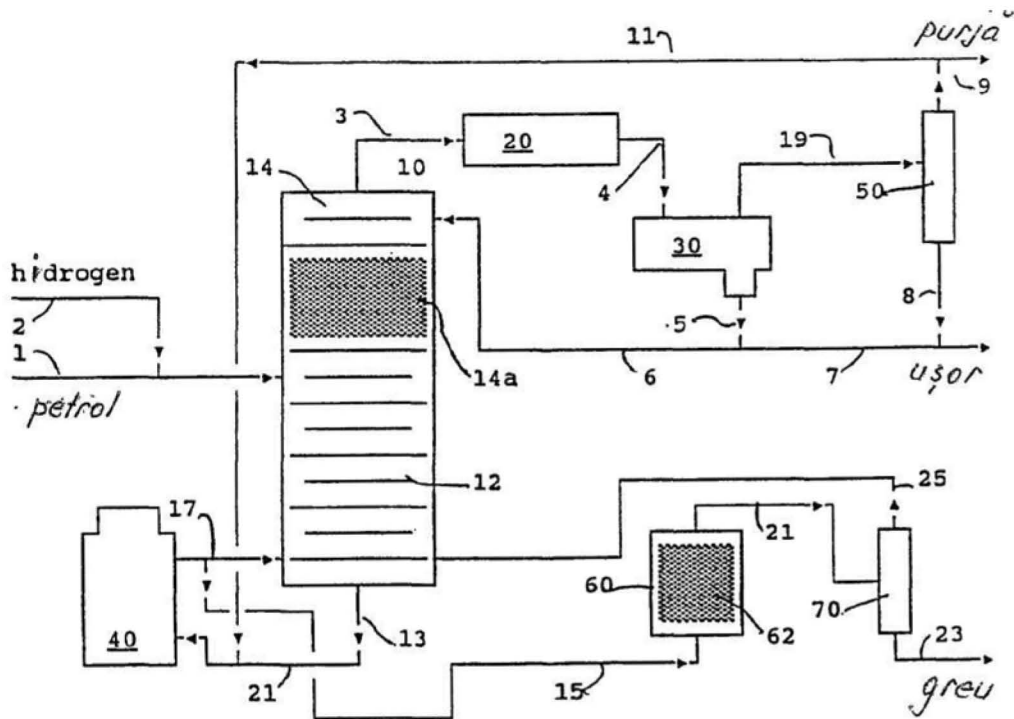


Fig. 5

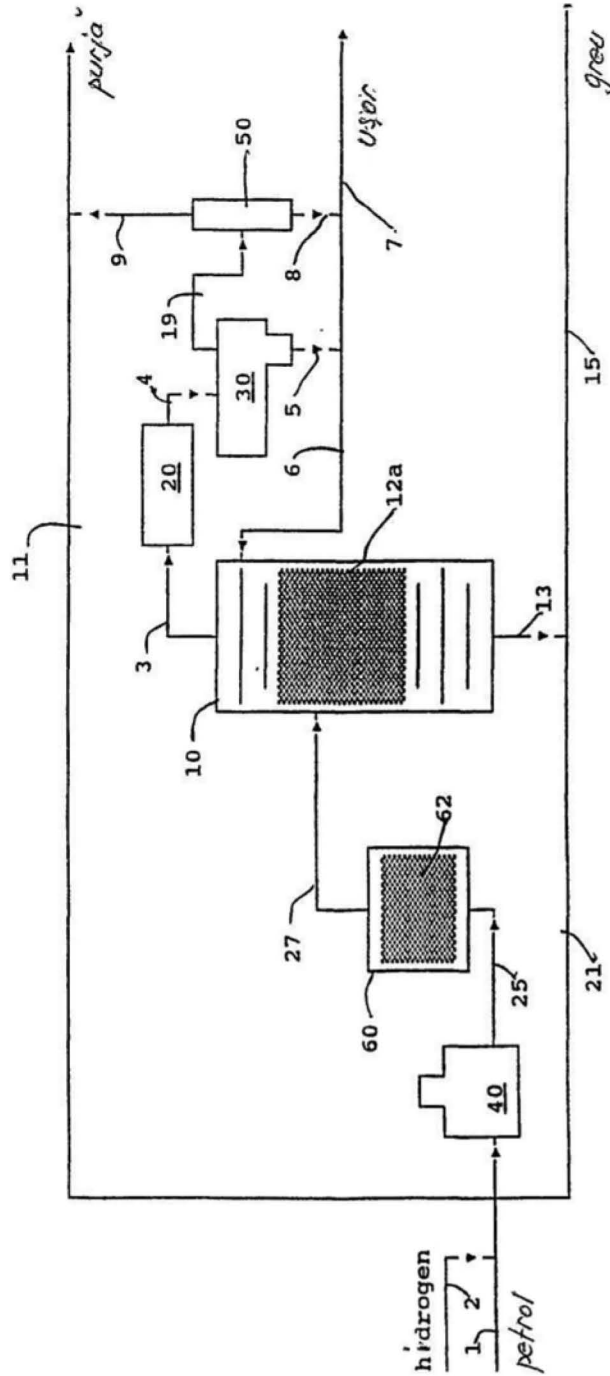


Fig. 6



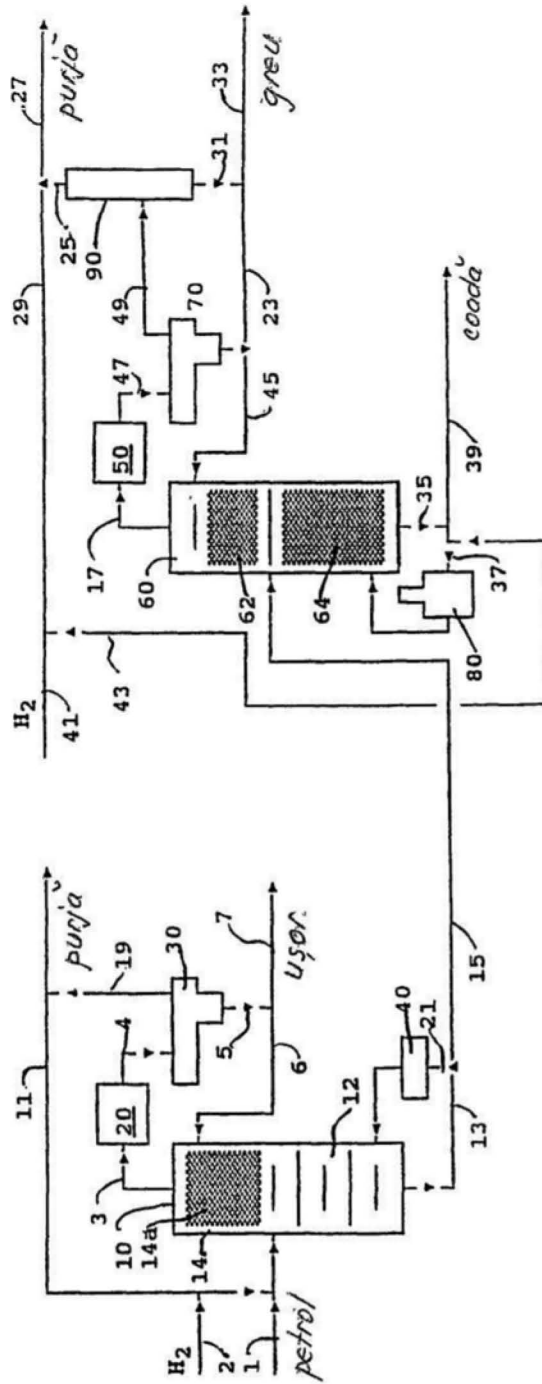


Fig. 7

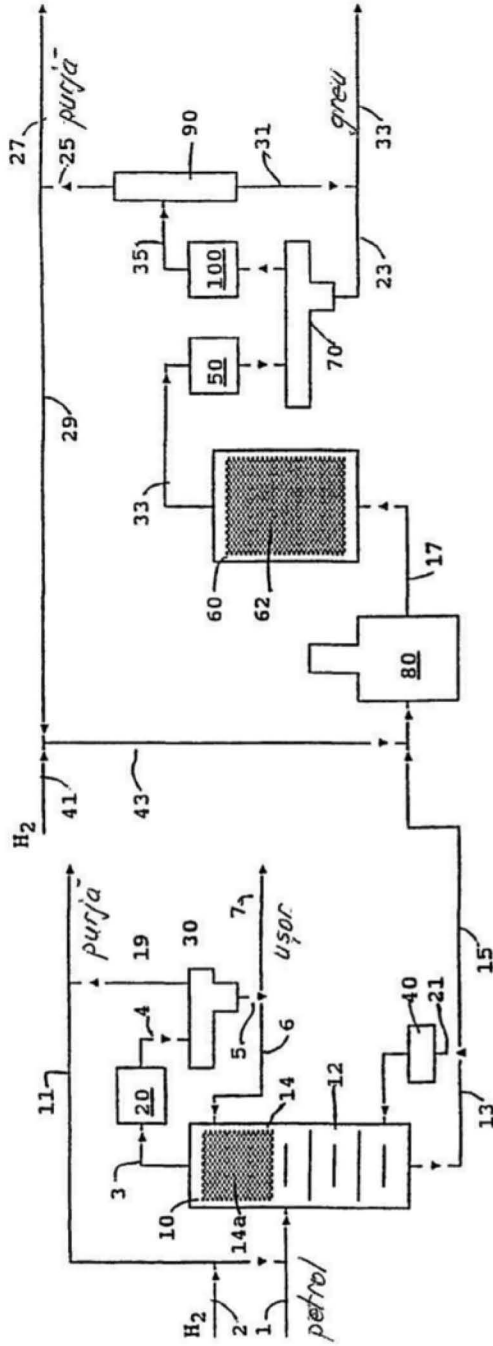


Fig. 8



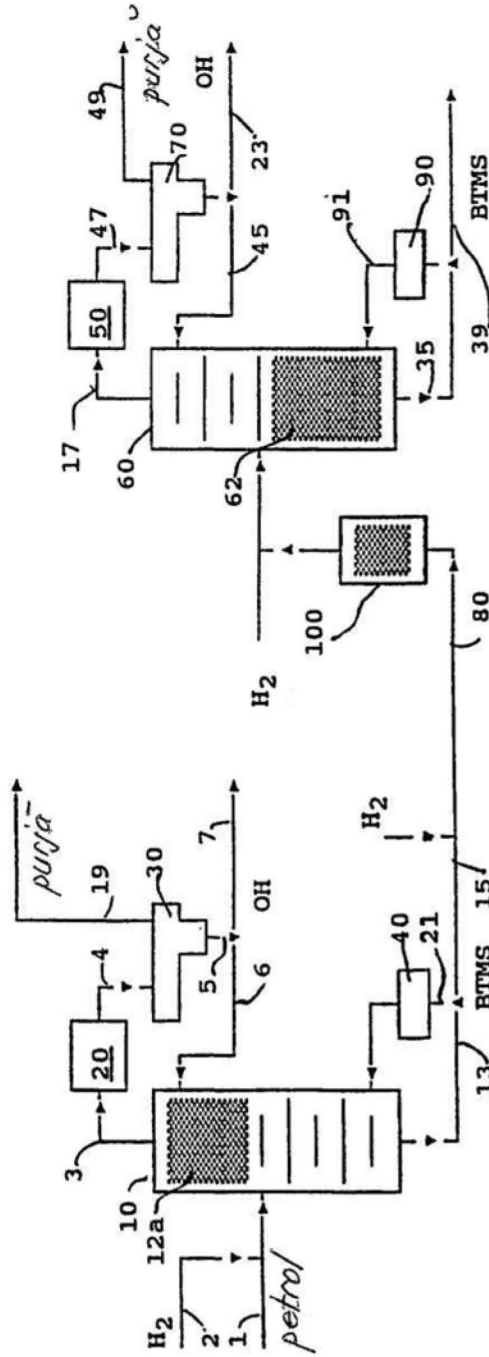


Fig. 10

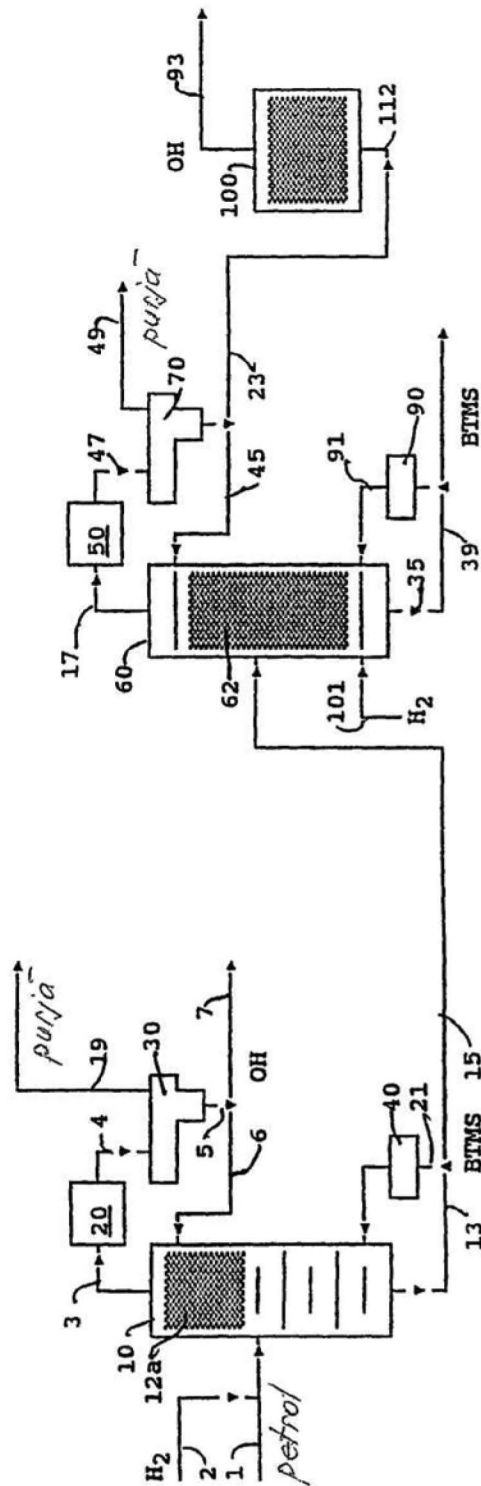


Fig. 11

