



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00211

(22) Data de depozit: 21/04/2022

(41) Data publicării cererii:
30/08/2022 BOPI nr. 8/2022

(71) Solicitant:
• PĂCALĂ OVIDIU, STR. FIZICIENILOR
NR. 13, BL. L1, AP. 8, MĂGURELE, IF, RO;
• PĂCALĂ MIRELA, STR. FIZICIENILOR
NR. 13, BL. L1, AP. 8, MĂGURELE, IF, RO;
• FOCULESCU GRIGORE, STR. SĂCELE,
NR.6, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PĂCALĂ OVIDIU, STR. FIZICIENILOR
NR. 13, BL. L1, AP. 8, COMUNA
MĂGURELE, JUDEȚUL ILFOV, IF, RO;
• PĂCALĂ MIRELA, STR. FIZICIENILOR
NR. 13, BL. L1, AP. 8,
COMUNA MĂGURELE, JUDEȚUL ILFOV,
IF, RO;
• FOCULESCU GRIGORE, STR. SĂCELE,
NR.6, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) METODĂ DE DESULFURARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de desulfurare a țițeiului/petrolului brut precum și a fracțiilor/produselor petroliere rafinate. Metoda de desulfurare conform invenției constă în barbotarea țițeiului sau a fracțiilor petroliere cu aer filtrat, uscat, îmbogățit cu oxigen la o concentrație de minim 22% și presurizat la o presiune egală cu echivalentul presiunii coloanei de țiței tratat, timp de 10 minute la temperatură normală, astfel încât sulful legat în diverse specii organice să fie transformat

în SO₂, gazul fiind recuperat în funcție de viteza de circulație a fluidului prin coloana de oxidare și de concentrația de oxigen, iar dacă concentrația de oxigen în gazele evacuate este mai mare de 22% acestea se pot recircula prin fluidul de desulfurat odată cu oxigenul.

Revendicări: 4
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	21-04-2022
Data depozit	21-04-2022

Metoda de desulfurare

Inventia se refera la o metoda de desulfurare a titeiului/ petrolului brut cat si a fractiilor/produselor petroliere.

Metode cunoscute si folosite: In prezent petrolul brut nu se desulfureaza. Pentru desulfurarea fractiilor petroliere rafinate se cunosc si se folosesc:

- hidrofinarea sau hidrodesulfurarea catalitică (HDS) în reactoare cu pat fix. Sulful legat în diverse specii organice este astfel transformat în H_2S , care este eliminat și apoi transformat în sulf elementar prin procesul Claus. Hidrodesulfurarea catalitică este cea mai des folosită, convertind compuși organici cu sulf în hidrogen sulfurat și alte sulfuri anorganice;
- alte metode includ hidrotratarea conventională, utilizarea de catalizatori avansati și/sau proiectarea de instalatii/ reactoare mai eficiente dar și o combinatie a proceselor de hidrotratare cu alte procese suplimentare precum distilarea, extractia, etc. pentru a atinge specificatiile de calitate ale combustibilului. Conditile de operare la care are loc hidrotratarea uzuală sunt relativ agresive: presiunea hidrogenului mai mare de 2 MPa și temperatura în jur de 300°C. Catalizatorii tipici de reactie, sunt Co si Mo in prezenta vanadiului si baza de alumina. Pentru diminuarea sulfurului la un continut mai scăzut, se impun conditii mai severe, consum mai mare de energie si implicit reducerea productivitatii. Se stie ca procesele uzuale de desulfurare prezinta unele dezavantaje, deoarece sunt energofage, folosesc catalizatori scumpi si cantitati mari de hidrogen;
- hidrofinarea asistata cu ultrasunete sau procesul Hielscher este o alternativa a hidrodesulfurarii clasice si presupune temperaturi de pana la 5000 K, presiuni de pana la 2000 atm si viteza jetului de pana la 1000 km/h. Sistemele de ultrasonicare Hielscher au puteri intre 1 KW si 16 KW;
- desulfurarea prin adsorbție reactiva este o solutie alternativa hidrofinarii, care utilizeaza diversi adsorbanti: Cu metalic sau Fe ori oxizi, de exemplu ZnO, MgO, CaO ori grit de sablare liati cu

8

bentonita sau alumina, in pat subtire, in atmosfera de azot la presiuni de 25 atm si temperaturi 230 – 600°C. Viteza volumara variaza intre 1...2 m³/h. Mecanismul de reactie decurge in doua etape, respectiv in prima etapa are loc eliminarea acidului sulfhidric cu formarea unei olefine iar in a doua etapa acidul sulfhidric este neutralizat de oxidul metalic prezent in porii adsorbantului;

- Deshpande și colab. (2004) investighează un sistem oxidativ compus din carbonat de sodiu și peroxid de hidrogen într-un sistem bifazic de motorină și acetonitril.

Dezavantajele metodelor folosite în prezent sunt urmatoarele:

1. Necesita materiale consumabile – catalizatori, adsorbanti, etc.
2. Eficienta depinde de caracteristicile fizice ale produsului procesat, ceea ce limiteaza aplicarea;
3. Sunt energofage, necesitand temperaturi ridicate si presiuni mari;
4. Sunt consumatoare de timp;
5. Nu se folosesc pentru desulfurarea titeiului/ petrolului brut;
6. Titeiul nedesulfurat corodeaza conductele transportoare si pompele.

Metoda de desulfurare conform invenției înlătură aceste dezavantaje prin aceea că, consta in barbotarea titeiului sau a fractiilor petroliere cu aer filtrat, uscat, imbogatit in oxigen la o concentratie de minim 22% si presurizat la o presiune cel putin egala cu echivalentul presiunii coloanei de titei tratat, la temperatura normala, intr-o perioada de timp de expunere de minim 10 minute, sulful legat în diverse specii organice fiind astfel transformat în SO₂, gaz preluat pentru neutralizare, de exemplu, redus la acid sulfuric.

Metoda de desulfurare conform invenției prezintă urmatoarele **avantaje**:

1. Nu necesita catalizatori de reactie sau adsorbanti;
2. Eficienta nu depinde de caracteristicile fizice ale produsului procesat;
3. Nu este energofag, nefiind necesare presiuni si temperaturi ridicate de lucru;
4. Nu este consumator de timp;
5. Se preteaza la desulfurarea titeiului/ petrolului brut;
6. Lungeste timpul de viata al conductelor suport de transportare a titeiului.

În continuare, metoda de desulfurare conform invenției este prezentata pe larg, în legătură cu figurile care reprezintă:

FIG. 1 Diagrama metodei de desulfurare conform invenției

FIG. 2 Variatia concentratiei de sulf prin metoda de desulfurare conform inventiei functie de timpul de tratare.

4

FIG.3 Variatia concentratiei de SO₂ in gazul evacuat.

Diagrama metodei de desulfurare conform inventiei este reprezentata in Figura 1, decurgand dupa urmatoorii pasi:

1. Absorbția aerului atmosferic;
2. Curățarea/ filtrarea aerului atmosferic; aerul este filtrat pentru îndepărtarea impurităților mai mari de 0,01 μm.
3. Uscarea/ dehumectarea aerului atmosferic; conținutul maxim de vapori în aer < 0,01 mg/m³.
4. Presurizarea aerului la minim 4 bari necesari funcționării treptei următoare; presiunea necesară pentru separare cu membrane moleculare Parker, de exemplu, este cuprinsă între 4 și 13 bari.
5. Creșterea concentrației de oxigen la o concentrație de minim 22% în scopul creșterii eficienței de oxidare;
6. Barbotarea în titei sau în fracția petrolieră de desulfurat, la temperatura normală, a aerului îmbogățit în oxigen/ oxigenului, la o presiune cel puțin egală cu echivalentul presiunii coloanei de titei sau fracție petrolieră de tratat.

Pentru asigurarea unei bune eficiențe a procesului, coloana de oxidare trebuie să asigure bule de aer suficient de mici, 50 – 100 microni. Fluidul de desulfurat nu este presurizat dar oxidantul trebuie să aibă o presiune superioară celei generate de înălțimea coloanei de titei așa încât să se asigure producerea bulelor. Viteza de circulație a fluidului prin coloana de oxidare cât și concentrația de oxigen determină timpul de aplicare a tratamentului. De exemplu, pentru desulfurare cu O₂ 95% în echicurent, un timp de expunere de 30 minute, la o viteză de circulație măsurată a coloanei de titei de 8,4 m/h, respectiv un debit calculat de 0,25 m³/h, în raport volumic gaz:lichid de 10:1, conduce la reducerea la jumătate a conținutului de sulf.

7. Recuperarea gazelor în scopul neutralizării dioxidului de sulf rezultat; amestecul de gaze, în principiu SO₂, CO, N₂, O₂ și franturi de hidrocarburi cu catena scurtă, este preluat pentru tratare. Se aleg parametrii procesului de așa manieră încât urmele de oxigen să fie minime. Cantitatea de azot depinde de gradul de îmbogățire în oxigen al aerului admis.

Intr-o altă variantă, dacă instalația pentru aplicarea metodei conform inventiei lucrează în tandem cu o instalație de electroliză pentru producerea hidrogenului, se preia oxigenul rezultat în urma electrolizei și se elimină primele cinci etape, metoda de desulfurare conform inventiei constând în:

1. Barbotarea în titei sau în fracția petrolieră de desulfurat, la temperatura normală, a aerului îmbogățit în oxigen/ oxigenului, la o presiune cel puțin egală cu echivalentul presiunii coloanei de titei tratat,



viteza de circulatie a fluidului prin coloana de oxidare cat si concentratia de oxigen determinand timpul de aplicare a tratamentului.

2. Recuperarea gazelor in scopul neutralizarii dioxidului de sulf rezultat; daca parametrii procesului conduc la o concentratie de oxigen mai mare de 22% in gazele evacuate, gazele evacuate se pot recircula prin fluidul de desulfurat odata cu oxigenul sau cu aerul imbogatit in oxigen, dupa care sunt preluate pentru neutralizare.

In ambele variante, fluidul de desulfurat poate fi mixat cu oxigenul sau cu aerul imbogatit in oxigen inainte de intrarea in coloana de desulfurare.

În continuare, se prezintă un exemplu de aplicare a metodei de desulfurare conform invenției, pentru care s-au folosit:

1. Rezervor de 120 l de titei de sonda de referinta;
2. Rezervor de 50 l pentru titei de sonda procesat cu o iesire controlata de o electrovalva cu senzor plutitor si temporizator;
3. Robinet de trecere cu 3 cai cu comutare in L, 1”;
4. O butelie de oxigen tip gaz industrial de concentratie 93-96%, 50 l la 200 bari echivalent cu un volum de gaz de 10.000 l la presiune normala cu manometru;
5. Debitmetru gaze pentru 0,5 – 20 l/min;
6. Instalatie dozatoare pentru lichide viscoase cu pompa dozatoare MAXROY cu debit reglabil si mixer gaz-lichid 10:1, $Q_{max}=18,5$ l/min si $P_{max} = 28$ bari, precizie $\pm 1\%$ la presiuni mici;
7. O coloana de oxidare costand intr-un cilindru de otel de 1500 mm inaltime, 200 mm diametru interior, prevazut cu o gura de admisie la baza dinspre pompa dozatoare cu mixer integrat si, in partea superioara, la cota 1240 mm, o iesire laterala sau canal de evacuare fluidul procesat, iesire controlata de o electrovalva actionata de un senzor cu plutitor iar pe capacul superior, o iesire centrata pentru recuperare si tratare gaze, aceasta din urma fiind asigurata de o supapa de siguranta PIC DN20 reglata pentru deschidere la 3 bari;
8. 4 site fixate solidar de peretele interior al cilindrului de proces, la cotele 100 mm, 340 mm, 720 mm si 1100 mm, realizate din cca 6000 de bile ceramice, fiecare bila avand 6 mm diametru si 0,45 grame, bilele fiind fixate in 4 cosuri, primele 3 deschise si ultimul inchis, realizate din plasa de inox 18/10 cu perforatii de 4 mm;
9. Furtune si racorduri pentru cuplarea pompei dozatoare cu rezervoarele de titei, cu tubul de oxigen, cu intrarea in cilindrul de proces precum si pentru cuplarea iesirii laterale superioare a cilindrului de proces cu rezervorul de 50 l pentru titei de sonda procesat in scopul inchiderii circuitului;

5

10. Senzor de SO₂ de emergenta;
11. Analizor de gaze HORIBA ES-600 Sampling Unit pentru determinarea concentratiei de SO₂, NO_x, CO, CO₂ si O₂ din gazul evacuat;
12. Analiza concentratiei de sulf din titeiul de referinta si dupa procesare s-a efectuat in cadrul unui laborator din cadrul Facultatii de Petrol si Gaze din Ploiesti.

EXEMPLU

Rezervoarele de titei de referinta si, respectiv, rezervorul pentru titei procesat s-au cuplat la instalatia dozatoare printr-un robinet cu 3 cai. Tubul de oxigen este deasemenea cuplat la instalatia dozatoare. Instalatia dozatoare a fost reglata la un debit de 1 l/min, mixerul gaz-lichid 10:1 iar presiunea $P = 2$ bar si cuplata la intrarea in coloana de oxidare. Fluidul injectat in partea inferioara a coloanei este recuperat in partea superioara a coloanei prin canalul de evacuare care este cuplat la rezervorul de titei procesat. Instalatia a functionat 30 de minute, timp in care s-au prelevat, la intervale de 10 minute, trei probe de titei procesat, v. Tabelul 1 in paralel cu patru probe de gaz evacuat, v. Tabelul 2. In figurile 2 si 3 se poate observa curba de variatie a concentratiei de sulf din titeiul supus desulfurarii si, respectiv, concentratia de SO₂ in gazul rezultat, la diferite momente de timp.

Tabelul 1

	$\tau = 0$	$\tau = 10 \text{ min}$	$\tau = 20 \text{ min}$	$\tau = 30 \text{ min}$
S [ppm]	3980	3110	1970	1680

Tabelul 2

	$\tau = 1 \text{ min}$	$\tau = 10 \text{ min}$	$\tau = 20 \text{ min}$	$\tau = 30 \text{ min}$
SO ₂ [ppm]	41	31	22	18

REVEDICĂRI

1. Metoda de desulfurare caracterizată prin aceea că, titeiul sau a fracțiile petroliere sunt barbotate cu aer filtrat, uscat, îmbogățit în oxigen la o concentrație de minim 22% și presurizat la o presiune cel puțin egală cu echivalentul presiunii coloanei de titei tratat, la temperatura normală, într-o perioadă de timp de expunere de minim 10 minute, astfel încât sulfurul legat în diverse specii organice să fie transformat în SO_2 , gazul fiind recuperat în scopul neutralizării dioxidului de sulf rezultat, timpul de expunere fiind setabil funcție de viteza de circulație a fluidului prin coloana de oxidare cât și de concentrația de oxigen.
2. Metoda de desulfurare caracterizată prin aceea că, titeiul sau a fracțiile petroliere sunt barbotate cu oxigen, la temperatura normală, la o presiune cel puțin egală cu echivalentul presiunii coloanei de titei tratat, viteza de circulație a fluidului prin coloana de oxidare determinând timpul de expunere și gazele sunt recuperate în scopul neutralizării dioxidului de sulf rezultat.
3. Metoda de desulfurare conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, dacă parametrii procesului conduc la o concentrație de oxigen mai mare de 22% în gazele evacuate, gazele evacuate se pot recircula prin fluidul de desulfurat odată cu aerul îmbogățit în oxigen, după care sunt preluate pentru neutralizare.
4. Metoda de desulfurare conform revendicării 2, caracterizată prin aceea că, dacă parametrii procesului conduc la o concentrație de oxigen mai mare de 22% în gazele evacuate, gazele evacuate se pot recircula prin fluidul de desulfurat odată cu oxigenul, după care sunt preluate pentru neutralizare.



FIGURA 1

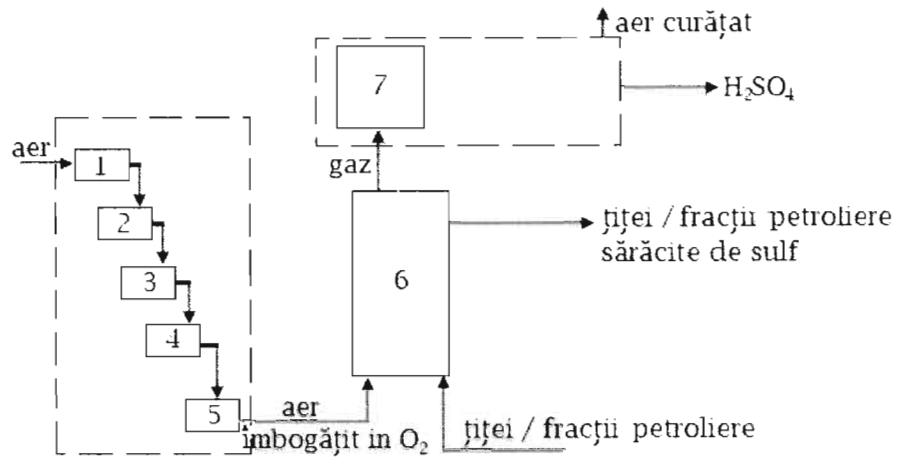
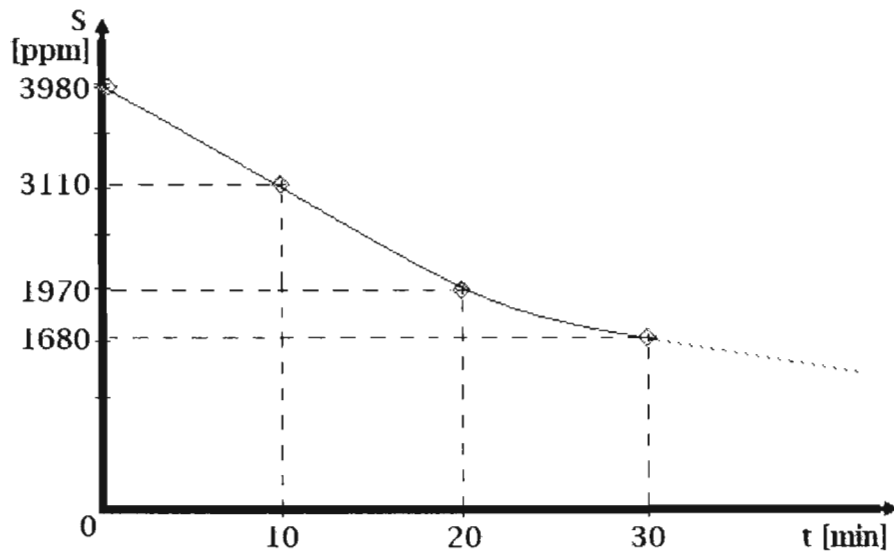
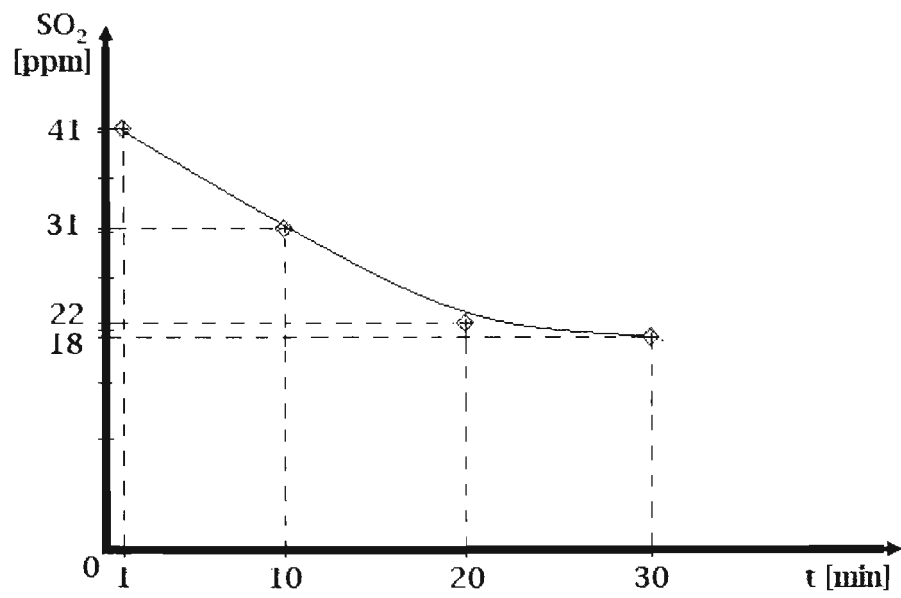


FIGURA 2



Handwritten signature and initials.

FIGURA 3



Handwritten signature and initials.