

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 198**

51 Int. Cl.:
B01D 19/04 (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04811808 .7**
96 Fecha de presentación: **22.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1706191**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2006**

54 Título: **Antiespumante de silicona para un mejor control de la espuma de hidrocarburos y para reducir el contenido en silicio de productos hidrocarbonados líquidos**

30 Prioridad:
25.11.2003 US 525235 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

73 Titular/es:
**BAKER HUGHES INCORPORATED
2929 ALLEN PARKWAY SUITE 2100
HOUSTON, TX 77019, US**

72 Inventor/es:
KREMER, Lawrence, N.

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 198 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Antiespumante de silicona para un mejor control de la espuma de hidrocarburos y para reducir el contenido en silicio de productos hidrocarbonados líquidos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a métodos para prevenir o reducir la formación de espuma de materiales de alimentación a coquizadores por medio de polidimetilsiloxanos que permiten un menor contenido en silicio de productos líquidos del coquizador.

Antecedentes de la invención

10 Muchas refinерías de petróleo utilizan una unidad de coquización retardada para procesar crudos residuales. En la coquización retardada, los vapores de cabeza del tambor de coquización pasan a un fraccionador en donde se separan diversas fracciones. Una de las fracciones es una corriente con intervalo de ebullición de la gasolina. Esta corriente, referida comúnmente como gasolina de coquizador o nafta de coquizador, es en general una corriente de índice de octano relativamente bajo, inadecuada para utilizarse como combustible en automoción sin que sea enriquecida. Con las limitaciones en los aditivos mejoradores del índice de octano, impuestas por problemas medioambientales, ha llegado a ser deseable procesar gasolina o nafta de coquizador en una unidad mejoradora del índice de octano tal como un reformador catalítico. Los compuestos de azufre en la gasolina de coquizador son perjudiciales para los catalizadores de reformado catalítico y, por tanto, ha llegado a ser una práctica común tratar la gasolina de coquizador en un desulfurador catalítico antes de procesarla en un reformador catalítico. Estas etapas de coquización retardada, desulfuración y reformado son procedimientos comerciales bien desarrollados que se utilizan ampliamente en las refinерías. Los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) pueden resultar indeseablemente envenenados por silicio. El silicio puede también envenenar el catalizador del reformador el cual es incluso más costoso.

25 En el procedimiento de coquización retardada, suelen producirse cantidades de espuma que son indeseables dado que la espuma reduce la eficiencia del procedimiento de coquización retardada. Es usual, como se describe en la Patente US No. 3.700.587, añadir antiespumantes de silicona, por ejemplo polidimetilsiloxanos, a coquizadores retardados para controlar la formación de espuma indeseable. De este modo, uno de los problemas recurrentes en el coquizador es la contaminación de los productos con especies de silicio que pueden eventualmente envenenar el catalizador del hidrotratador y hacer que el catalizador costoso sea sustituido de manera prematura. Dado que se cree que el antiespumante a base de silicona utilizado en el tambor del coquizador constituye la principal fuente de contaminación por silicio, se ha dedicado un esfuerzo considerable para reducir al mínimo o eliminar el uso de aceite de silicona en la unidad. El aceite de silicona actúa como un antiespumante para abatir la espuma en el tambor cuando el aceite de silicona se inyecta primero y también actúa como un agente antiespumante para prevenir la posterior acumulación de espuma. Debido a las características únicas de propiedades en superficie y estabilidad térmica del aceite de silicona, todavía no se ha conseguido un sustituto antiespumante carente de silicona comercialmente viable.

40 Existen dos vías para que la silicona salga del tambor del coquizador y contamine los productos del fraccionador: 1) la molécula original de silicona puede llegar a ser físicamente arrastrada en los gases de cabeza o 2) la molécula original de silicona puede disgregarse en piezas suficientemente pequeñas para que destilen con los productos líquidos. La silicona que habitualmente se utiliza en coquizadores es de tal peso molecular elevado que no destilará a las temperaturas del coquizador. Sin embargo, L. Kremer en "Silicon Contamination of Coker Products", A/ChE 5th International Conference on Refinery Processes, March 12, 2002, presenta resultados de laboratorio sobre la degradación térmica del aceite de silicona. Los productos de la disgregación son principalmente trímeros y tetrámeros cíclicos de polidimetilsiloxano y tienen puntos de ebullición de 134° C (273° F) y 175° C (347° F), lo cual explica el por qué los mismos destilan en los productos del coquizador.

45 La Patente US No. 5.861.453 se refiere a una composición de silicona preparada haciendo reaccionar una mezcla que comprende (i) aceite mineral, (ii) un poliorganosiloxano, (iii) un compuesto de silicio y (iv) una cantidad catalítica de un catalizador. Las composiciones se describen como resistentes a la separación de fases y son útiles como composiciones controladoras de la espuma en sistemas productores de espuma.

50 La solicitud de Patente US 2003/0119917 implica una composición de silicona dispersable que comprende una mezcla de (I) una composición de silicona preparada por reacción de (i) un poliorganosiloxano, (ii) un compuesto de silicio y (iii) una cantidad catalítica de un compuesto para promover la reacción de los otros componentes, y (II) un compuesto de poliisobutileno. El oligómero de poliisobutileno o polímero de poliisobutileno es eficaz como un agente dispersante para la composición de silicona (I). Las composiciones que contienen poliisobutileno son fáciles de manejar, producen menos residuos y su dispersión en formulaciones de aceite mineral es más eficiente.

La Patente US No. 4.176.047 describe que una corriente hidrocarbonada con intervalo de ebullición de la gasolina, obtenida por fraccionamiento de vapores de cabeza de un coquizador retardado, puede ser tratada para separar compuestos orgánicos de silicio antes de ser procesada en un desulfurador y reformador catalítico. La corriente se trata mediante un lecho de material tal como alúmina, alúmina activa o catalizador de desulfurador agotado a base de alúmina a temperatura elevada para reducir el nivel de compuestos orgánicos de silicio. Los compuestos orgánicos de silicio, en el caso de que no se separen, son perjudiciales para los catalizadores del desulfurador y reformador. Los compuestos orgánicos de silicio se añaden tradicionalmente a un coquizador retardado para controlar la formación de espuma.

Sin embargo, sería deseable proporcionar también un método que redujera al mínimo, en el primer sitio, la cantidad de silicio en los productos del coquizador.

Resumen de la invención

En consecuencia, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para minimizar o reducir la cantidad de silicio en productos de procedimientos de coquización retardada, en donde el espumado de hidrocarburos líquidos constituye un problema.

Para conseguir estos y otros objetos de la invención, se proporciona un procedimiento de refinería que comprende una operación de coquización retardada que incluye además reducir la formación de espuma de un material de alimentación del coquizador susceptible a la formación de espuma, empleando un método que comprende añadir al material de alimentación del coquizador que es susceptible a la formación de espuma una cantidad eficaz para reducir el espumado de una composición que comprende un polidimetilsiloxano lineal (PDMS) que tiene una viscosidad cinemática del orden de 1.000 a 1.000.000 cSt y un PDMS reticulado con un reticulante seleccionado del grupo consistente en siloxano y polisilicato de alquilo, en donde se necesita menos cantidad total de PDMS reticulado y PDMS lineal para conseguir la misma reducción de espuma en comparación con un PDMS lineal únicamente, en donde la composición que comprende PDMS lineal y PDMS reticulado con un reticulante se añade al material de alimentación del coquizador antes y/o durante la operación de coquización retardada, y en donde la temperatura del material de alimentación del coquizador durante la operación de coquización retardada está comprendida entre 700 y 1.000° F (371 a 588° C), y en donde la cantidad total de polidimetilsiloxanos en la composición se emplea en una relación de 0,1 ppm a 1.000 ppm basado en el hidrocarburo líquido que ha de ser desespumado.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones antiespumantes a base de polidimetilsiloxano lineal (PDMS) y PDMS sustituido con halógeno son conocidas por ser aditivos antiespumantes en coquizadores retardados. Hasta el presente, no se ha encontrado otro material que pueda trabajar en tales aplicaciones. El inventor ha descubierto que una mezcla de PDMS lineal y PDMS reticulado con siloxano (resina) o polisilicato de alquilo se puede emplear para emplear o reducir la espuma con un arrastre significativamente menor de silicio hacia los productos del coquizador, y de este modo con un menor riesgo de contaminación de los productos y envenenamiento del catalizador aguas abajo. En la mezcla de la invención, los materiales se diluyen en queroseno, nafta, gasóleo de coquizador u otro vehículo de hidrocarburos para facilitar la manipulación. El producto o la composición se puede alimentar al material de alimentación del coquizador o en el lateral del coquizador retardado, pero más comúnmente se inyecta mediante una canilla en la parte superior del tambor de coque. La cantidad usada de producto depende de las condiciones de espumado, pero actualmente es de 0,1-250 ppm aproximadamente basado en la carga de hidrocarburos al tambor. Un límite inferior alternativo no limitativo para este intervalo es de 1 ppm aproximadamente.

Más detalladamente, el PDMS reticulado con resina de siloxano o polisilicato de alquilo (también llamado resina de dimetilsiloxano reticulado) tiene bloques extremos de -OH o OCH₃ o -(CH₃)₃. Estos materiales de PDMS reticulados también se llaman materiales de PDMS ramificado debido a que se forman estructuras tri-dimensionales en lugar de lineales. Estos materiales de PDMS ramificado no son un tipo de sílice hidrófoba (que tiene la estructura de partículas de sílice que han sido reaccionadas con aceite de silicona para cubrir superficies con PDMS) y se comportan de manera similar a una fluorsilicona en algunos aspectos. La sílice hidrófoba tiene la estructura de partículas de sílice que se han hecho reaccionar con aceite de silicona para cubrir la superficie de las partículas con PDMS. En una modalidad no limitativa de la invención, el Mn de un PDMS ramificado fue de 12.000 aproximadamente, el Mw fue de 27.500 aproximadamente, el Mz fue de 46.800 aproximadamente y la polidispersidad fue de 2,3 aproximadamente. El grupo alquilo en el reticulante de polisilicato de alquilo puede tener de 1 a 5 átomos de carbono. Estos materiales reticulados se describen en la Patente US No. 5.908.891 y en la publicación de la solicitud de patente 2003/0119917 A1. Los PDMS reticulados pueden contener opcionalmente una carga de sílice. Estos documentos de patentes describen el uso de los materiales como antiespumantes en auxiliares de pilas de lavado (por ejemplo, licor negro de pasta Kraft). En contraste, el método de la invención aquí descrito constituye la primera aplicación de estos materiales en sistemas no acuosos a elevada temperatura en donde la descomposición del antiespumante es una consideración importante. Como se ha indicado, el PDMS reticulado con siloxano o polisilicato de alquilo está mezclado con un PDMS lineal no reticulado y habitualmente

combinado con un vehículo de hidrocarburos. Estos materiales han sido ensayados por análisis termogravimétrico (TGA) y han mostrado estabilidades comparables a las de otros productos de silicona actualmente en uso y que no destilan inmediatamente en los gases de cabeza del coquizador retardado.

5 El PDMS lineal empleado en la mezcla de esta invención puede tener una viscosidad cinemática de 60.000 a 1.000.000 cst. En otra modalidad no limitativa de la invención, el límite superior de la viscosidad cinemática para el PDMS lineal es de 600.000 cst, mientras que un límite inferior alternativo de viscosidad cinemática para este material puede ser de 12.500 cst y, en otra modalidad no limitativa, el límite inferior del intervalo puede ser 1.000 cst.

La relación en peso de PDMS reticulado a PDMS lineal puede ser de 95:5 a 5:95. En otra modalidad no limitativa de la invención, la relación en peso de PDMS reticulado a PDMS lineal puede ser de 90:10 a 10:90.

10 En otra modalidad no limitativa de la invención, se emplea un vehículo con los materiales de PDMS para ayudar a su manipulación. Vehículos adecuados incluyen, pero no de forma necesariamente limitativa, glicol, aceite mineral, oligómeros o polímeros de poliisobutileno, queroseno, gasóleo de coquizador, nafta de coquizador, diesel de coquizador, nafta y otros disolventes aromáticos y similares y mezclas de los mismos. Cuando los materiales de la invención se emplean para controlar o reducir la espuma en materiales de alimentación a coquizadores, resulta
15 ventajoso y conveniente utilizar una corriente fácilmente disponible tal como gasóleo de coquizador, nafta de coquizador, diesel de coquizador u otra corriente adecuada. Por el término "adecuada" se quiere decir que no ocurre ninguna separación de componentes antes o durante el procedimiento de coquización retardada, es decir, las composiciones son estables. Las composiciones controladoras de la espuma que pueden ya contener un vehículo, pueden ser diluidas en el intervalo de 5:1 hasta 200:1 o mayor, aproximadamente, a medida que se inyectan. Las
20 diluciones habituales en una modalidad no limitativa van desde 20:1 a 50:1 aproximadamente.

La proporción de los materiales de polisilicona puede ser de 1 a 50% en peso aproximadamente basado en el total de componentes, incluyendo el vehículo, si está presente. En otra modalidad no limitativa, la proporción de los materiales de polisilicona oscila entre 5 y 40% en peso aproximadamente.

25 En una modalidad no limitativa, se puede emplear una mezcla de tres componentes, incluyendo, pero no necesariamente de forma limitativa, un PDMS lineal de aproximadamente 600.000 cst, un PDMS reticulado y un disolvente que es queroseno y/o polibutileno.

Como se ha indicado, es difícil predecir con anterioridad cual es la proporción de los componentes de polisilicona en la composición de esta invención que deberá utilizarse en el hidrocarburo líquido que se aplica a la misma. Esta proporción dependerá de diversos factores complejos, inter-relacionados, incluyendo, pero no necesariamente de
30 forma limitativa, la naturaleza del fluido que contiene hidrocarburos, las condiciones de temperatura y presión del tambor del coquizador u otra unidad del procedimiento, la cantidad de espuma desarrollada en la unidad particular del procedimiento, la composición particular de la invención utilizada, etc. No obstante, la proporción de los componentes activos de PDMS de la composición de la invención (reticulado y lineal) se aplica a un nivel comprendido entre 0,1 ppm y 1.000 ppm, basado en el fluido hidrocarbonado. En una modalidad no limitativa de la
35 invención, el límite superior del intervalo puede ser de alrededor de 250 ppm y, alternativamente, hasta 25 ppm aproximadamente. En una modalidad no limitativa diferente de la invención, otro intervalo no limitativo puede ser de 0,1 a 15 ppm aproximadamente.

40 Además de utilizarse como una composición antiespumante o desespumante en el coquizador, cabe esperar que las composiciones encuentren utilidad en otras aplicaciones y unidades de procedimiento en donde los líquidos que contienen hidrocarburos presentan problemas de formación de espuma.

Podrá apreciarse que no es necesario que las composiciones eliminen por completo la formación de espuma o reduzcan esta última a cero en su aplicación particular para que pueda considerarse con éxito. Sólo es necesario que el nivel de espumado se reduzca, se suprima, se controle o se regule de cualquier otro modo. Como se ha
45 indicado, la composición se puede emplear tanto para prevenir y/o como para inhibir que la espuma se forme en el primer sitio, y/o para reducir o desespumar líquido que ya ha desarrollado espuma.

Se ha descubierto que el PMDS reticulado permite que la dosis total de silicio sea mucho menor que en el caso del PDMS lineal tradicional, consiguiendo al mismo tiempo un mejor control o supresión de la espuma y, de este modo, reducir el problema de arrastre de silicio para reducir al mínimo problemas aguas abajo, tal como la reducción de una posible degradación del catalizador en el hidrotrotador. Dicho de otra forma, se necesita menos PMDS
50 reticulado para conseguir el mismo control de la espuma en comparación con un PDMS lineal convencional. Sin que ello suponga limitación alguna a cualquier explicación o mecanismo en particular, el PDMS reticulado es algo más efectivo que el PDMS lineal convencional para contenidos en silicio comparables.

La invención será ahora descrita con respecto a ciertos ejemplos más específicos que únicamente están destinados a describir adicionalmente la invención, pero sin que supongan de ningún modo una limitación.

Ejemplos 1-4: Ensayo de la estabilidad

Se prepararon las formulaciones mostradas en tabla I.

Tabla I - Estabilidad Formulaciones (en gramos)

Componente	Ej. →	1	2	3	4
PDMS reticulado		1,01	0,52	0,52	0,52
PDMS lineal de 600 K cSt		6,00	3,03	-	-
PDMS lineal de 100 K cSt		-	-	5,70	5,60
Queroseno		92,80	46,57	45,20	44,00
Total		99,81	50,06	51,42	50,12

- 5 Las formulaciones de los ejemplos 1-4 se colocaron en un horno a 120° F (49° C) para el ensayo de la estabilidad en almacenamiento. Una semana después, todas las muestras eran transparentes y fluían libremente sin estratificación alguna. A las dos semanas, todas las muestras tenían baja viscosidad sin precipitación o separación.

Ejemplos 5 y 6: Ensayo en el emplazamiento-primer experimento en refinería

- 10 Se llevó a cabo un experimento en el emplazamiento empleando una formulación del ejemplo 5 de 93% en peso de queroseno, 1% de PDMS reticulado y 6% de PDMS lineal de 600.000 cSt. El procedimiento habitual consiste en colocar primero el queroseno en el recipiente, debido a la viscosidad de los polisiloxanos. Los dos polímeros se mezclaron simplemente en el queroseno. Sin embargo, la invención no queda limitada por el orden de adición y los polímeros podrían mezclarse primero entre sí antes de la adición de queroseno o de otro vehículo. La formulación del ejemplo 5 de la invención fue contrastada con el ejemplo comparativo 6 que consistía en 10% en peso de PDMS
- 15 lineal de 600.000 cSt en queroseno para establecer así una línea de referencia. El PDMS lineal utilizado es el antiespumante BPR 45160 suministrado por Baker Petrolite y es un antiespumante estándar industrial para coquizadores. Este es el mejor producto comercial actualmente disponible tal como se identifica en el artículo de L. Kremer "Silicon Contamination fo Coker Products", id.

- 20 La composición antiespumante comparativa 6 contiene 10% de componente activo. La composición B de la invención contiene 7% de componente activo (ambos PDMS lineal de 600.000 cSt, así como PDMS reticulado). Las formulaciones 5 y 6 fueron formuladas de cualquier modo para conseguir el mismo coste de materias primas. La formulación del ejemplo 5 de la invención se alimentó a un par de tambores coquizadores en una unidad de coquización retardada de una refinería, mientras que la formulación del ejemplo comparativo 6 se alimentó a los
- 25 mismos dos tambores durante 40 días antes de utilizar la composición experimental. Los productos fueron alimentados a la misma velocidad de alimentación en galones (litros) por minuto. El periodo de línea de referencia fue de 40 días aproximadamente y el periodo de ensayo antiespumante fue de 17 días aproximadamente.

- Se observó que la formulación del ejemplo 5 abatió la espuma mejor que la línea de referencia cuando se inyectó en el tambor y también controló el nivel durante la nueva formación de espuma después de conectar el tambor. La nueva formación de espuma en la conexión del tambor es realmente el factor limitativo para mejorar la merma. Al
- 30 reducir la merma, una refinería sería capaz de incrementar la proporción de carga al tambor coquizador, de manera que la refinería podría producir más producto en los mismos costes de capital y de trabajo. De este modo, un impulso económico importante en un coquizador retardado consiste en reducir la merma.

- Se recogieron muestras de nafta de coquizador y queroseno de coquizador desde 1 hora aproximadamente antes de conectar el tambor y los niveles de silicio fueron medidos en cada caso en el laboratorio. Los resultados se muestran
- 35 en la tabla II. Los valores más pequeños para la formulación del ejemplo 5 muestran una reducción mayor del 50% en el arrastre de silicio. Esto constituye una importante ventaja para la economía de la refinería al reducir la frecuencia de sustitución del catalizador de hidrodesulfuración (HDS).

Tabla II - Arrastre de silicio

	Nafta de coquizador, ppm	Queroseno de coquizador, ppm
Ejemplo comparativo 6 - valor de referencia	3,29	4,41
Ejemplo 5 de la invención - durante el experimento	1,29	1,92

- 40 La tabla III presenta datos sobre la diferencia en la caída de espuma y datos de la nueva formación de espuma. La diferencia en la caída de espuma cuando se inyectaron los antiespumantes fue también impresionante, en donde la formulación del ejemplo 5 hizo caer el nivel de espuma en 11,4 pies (3,5 m), en comparación con solo 7,6 pies (2,3 m) para el ejemplo 6. Los datos sobre la nueva formación de espuma son también muy importantes y además impresionantes, en donde la formulación del ejemplo 5 proporciona por sí sola una altura de nueva formación de

espuma de 3,1 pies (0,9 m).

Tabla III - Alturas espuma

	Caída espuma		Altura nueva formación espuma	
	Pies	Metros	Pies	metros
Ejemplo comparativo 6	7,6	2,3	5,0	1,5
Ejemplo 5 de la invención	11,4	3,5	3,1	0,9

5 La formulación del ejemplo 5 de la invención podría permitir mermas reducidas y reducir la contaminación en silicio de los productos en más del 50%, como se aprecia en la tabla IV.

Tabla IV

Datos sobre el contenido en silicio en el primer experimento en refinería			
Muestra	Ej. Comparativo 6 - Si (ppm)	Ej. 5 de la invención - Si (ppm)	% Reducción
Nafta de coquizador	3,29	1,29	62,5
Queroseno de coquizador	4,41	1,92	56,5

Ejemplos 7-13

Ensayos en unidad piloto con composiciones controladoras de la espuma

10 En la tabla IV se describen muestras de control de la espuma/antiespumantes empleadas en los ejemplos 7-13. Las formulaciones de PDMS reticulado, ramificado (a) a (e) varían entre sí en cuanto al peso molecular y agente de ramificación empleado. Los materiales (a) y (c) son materiales reticulados de polisilicato de alquilo, mientras que los materiales (b), (d) y (e) son materiales reticulados de siloxano. La diferencia entre los materiales (a) y (c) es que (a) contiene 40% de polibuteno Indopol L-14 de BP Chemicals. El material (b) comenzó con PDMS de 30.000 cSt, el
15 PDMS de peso molecular más elevado de los grupos (a)-(e). Los materiales (d) y (e) tenían distintas relaciones de PMDS a reticulante, pero como podrá observarse esto no pareció suponer mucha diferencia. El material (e), y posiblemente el material (d), comenzó con un PDMS de peso molecular más bajo que el material (a). Las cantidades ofrecidas son en porcentaje en volumen.

Tabla V

Composiciones para el control de la espuma						
Comp.	Queroseno	PDMS lineal de 600.000 cSt	PDMS reticulado, ramificado			
			(a)	(b)	(c)	(d)
A*	90	-	10			
B	90	8	2			
C	90	8		2		
D	90	8			2	
E	90	8				2
F	90	8				2

* = no reivindicada

20 Los ensayos fueron realizados con las seis composiciones antiespumantes A-F. La alimentación de coquizador de resina líquida (es decir, una mezcla de resina líquida y colas de desasfaltado con disolvente) empleada para estos ensayos se obtuvo en una refinería de Oklahoma. Los ensayos fueron realizados a una temperatura de 900° F (482° C), una presión de 15 psig (0,1 MPa) y una velocidad de alimentación de 3.600 g/h. La tabla V proporciona los datos de inyección de antiespumante para estas pruebas. Todas las pruebas utilizaron inyección en cabeza de antiespumante, según fuera necesario. Se experimentaron dos antiespumantes en cada prueba con un total de seis
25 antiespumantes utilizados en tres pruebas. Se presentó un espumado severo con esta resina líquida y, por tanto, se necesitó una concentración de antiespumante de (3/70) para controlar la formación de espuma.

30 Los ingenieros que pusieron en marcha la planta piloto tenían varios años de experiencia diaria en la evaluación de la formación de espuma. Como se apreciará, los mismos determinaron que la composición C se comportó mucho mejor que la B, la cual fue mejor que la E, la cual fue mejor que la D, la cual fue mejor que la F, y todas ellas fueron mejores que la composición A.

Tabla VI

Datos de la inyección de antiespumante							
Prueba	Ejemplo 7*	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Antiespumante (cantidad total inyectada con diesel, cc)							
	A (0.3/70)	A (3/70)	B (3/70)	C (3/70)	D (3/70)	E (3/70)	F (3/70)
1	60	45	81				
2				65	40		
3						50	45

* = no reivindicado

5 Durante la Prueba 1 (Composiciones A y B), se presentó una severa formación de espuma y se inyectó antiespumante A con una concentración de (0,3/70) a través de la cabeza (ejemplo 7). Con este antiespumante no se observó un derrumbe sustancial de la espuma. La altura de la espuma en el tambor continuó incrementando con el tiempo. Para controlar la formación de espuma se inyectó antiespumante A con una concentración de (3/70) a través de la cabeza. Se inyectó de forma continua un total de 45 cc de antiespumante. No se observó derrumbe alguno de la espuma. La composición antiespumante se cambió a B con una concentración de (3/70). La primera inyección de B derrumbó la altura de espuma en aproximadamente 30 pulgadas (75 cm). La reaparición de la espuma con esta resina líquida es muy rápida en comparación con ciertas otras resinas líquidas que también son resinas líquidas de severo espumado. Por tanto, con esta resina líquida se presentó periódicamente espumado y posteriores inyecciones de antiespumante B (3/70) hicieron que la espuma se derrumbara de un modo efectivo. Después de alrededor de 100 minutos en la prueba, dejó de presentarse formación de espuma y no se llevaron a cabo otras inyecciones de antiespumante.

15 Durante la Prueba 2 se ensayaron las composiciones antiespumantes C y D. Comenzó a ocurrir una severa formación de espuma tan pronto como transcurrieron 15 minutos en la prueba. Se inyectó el antiespumante C con una concentración de (3/70) a través de la cabeza para controlar el espumado. Se apreció un derrumbe de la espuma de casi 30 pulgadas (75 cm). En el plazo de los siguientes 60 segundos, la espuma volvió a aparecer con una altura en el tambor de 50 pulgadas (127 cm). Posteriores inyecciones de antiespumante C derrumbaron la espuma de un modo efectivo. El antiespumante se cambió a D con una concentración de (3/70). Se efectuaron cuatro inyecciones con antiespumante D a través de la cabeza y se observó derrumbe de la espuma. El antiespumante se cambió de nuevo a C y se realizaron dos inyecciones más a través de la cabeza. Se apreció que el antiespumante C derrumbo la espuma de un modo más efectivo en comparación con el antiespumante D.

25 Durante la Prueba 3 se ensayaron los antiespumantes E y F. Se efectuaron seis inyecciones con antiespumante E (3/70) a través de la cabeza con un total de 50 cc inyectados. El antiespumante tuvo que ser inyectado frecuentemente para controlar la formación de espuma. Durante la cuarta inyección de antiespumante E se observó un derrumbe sustancial de la espuma. Con cada inyección posterior de antiespumante con E, se observó un derrumbe de la espuma de alrededor de 10 a 15 pulgadas (25 a 38 cm). El antiespumante se cambió entonces a F y se realizaron cinco inyecciones a través de la cabeza con un total de 45 cc. Tal como se observó con E, el antiespumante F también necesitó varias inyecciones para derrumbar la espuma de un modo efectivo. Por tanto, se especuló que el derrumbe de la espuma con estos antiespumantes necesitó más tiempo en comparación con los antiespumantes B, C y D.

35 En conclusión, se ensayaron todos los seis antiespumantes sobre la resina líquida a 900° F (482° C), una presión de 15 psig (0,1 MPa) y 3.600 g/h. Esta resina líquida apenas espumó durante las primeras horas de la prueba. La reaparición de la espuma resultó ser la más rápida en comparación con todas las resinas líquidas ensayadas. El antiespumante C con una concentración de (3/70) fue la más eficaz a la hora de derrumbar la espuma. La composición C fue mucho mejor que la B, la cual fue mejor que la E, la cual fue mejor que la D, la cual fue mejor que la F, y todas ellas fueron mejor que la composición A. El antiespumante A que no contiene PDMS lineal de 600.000 cSt fue el menos efectivo entre todos los antiespumantes, por lo que este material reticulado por sí solo no se comportó tan bien como las mezclas con PDMS lineal de 600.000 cSt. Los materiales reticulados que utilizan un material de partida de PDMS de peso molecular más elevado, por ejemplo el material (b) (composición C), aportó el mejor comportamiento antiespumante. La composición F (que contiene material reticulado (e) que se preparó a partir de un PDMS de peso molecular relativamente bajo) se comportó de una forma relativamente pobre. Los materiales reticulados con materiales de partida de peso molecular intermedio se comportaron en la parte intermedia del intervalo con respecto al control de la espuma. Además, pareció no existir una clara ventaja de los materiales reticulados con resina de siloxano en comparación con los materiales reticulados con polisilicato de alquilo.

Ejemplo 14 - Segundo experimento en refinería

50 Las composiciones antiespumantes de los ejemplos 5 y 6 fueron ensayadas en un coquizador de refinería que produce coque anódico. Esta operación presentó dificultades con silicio en el envenenamiento con productos de los catalizadores aguas abajo, debido en parte a un uso excesivo de antiespumante. La operación utilizó la formulación

del ejemplo comparativo 6 (antiespumante de PDMS lineal de 600.000 cSt) durante 4 años. Los resultados se ofrecen en la tabla VII.

Tabla VII

Datos sobre el contenido en silicio del primer experimento en refinería			
Tambor 1			
Producto	Ej. Comp. 6 - Si (ppm)	Ej. Inv. 5 - Si (ppm)	% Reducción
Nafta	58	35.9	38%
LCGO	38.8	10.3	73%
HCGO	5.5	2.2	60%
Tambor 2			
Nafta	33.8	8.2	75%
LCGO	28.7	3.2	88%
HCGO	1.8	0.9	50%
LCGO = gasóleo ligero de coquizador			
HCGO = gasóleo pesado de coquizador			

- 5 Puede apreciarse fácilmente que el ejemplo 5 de la invención redujo el contenido en silicio en el producto. también se comprobó que resulta más eficiente añadir pronto la composición antiespumante; la formación de espuma es más fácil de prevenir que el abatimiento de la espuma una vez formada esta, y se utiliza menos antiespumante. El ejemplo 5 de la invención es fácil de manejar y también es más estable que los antiespumantes de coquizador convencionales. Además, las composiciones de la invención controlan mejor la espuma y pueden permitir mermas reducidas.
- 10

En la descripción anterior, la invención ha sido descrita con referencia a modalidades específicas de la misma y se ha demostrado, como ejemplos no limitativos, que resulta eficaz en el control de la formación de espuma y en la reducción de la reaparición de la espuma en tambores de coquizadores retardados. También se ha demostrado que los métodos de la invención reducen el arrastre de silicio en los productos del tambor del coquizador.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de refinería que comprende una operación de coquización retardada que incluye además reducir la formación de espuma de un material de alimentación de coquizador susceptible a la formación de espuma, empleando un método que comprende añadir al material de alimentación del coquizador que es susceptible a la formación de espuma una cantidad eficaz para reducir el espumado de una composición que comprende un polidimetilsiloxano lineal (PDMS) que tiene una viscosidad cinemática del orden de 1.000 a 1.000.000 cSt y un PDMS reticulado con un reticulante seleccionado del grupo consistente en siloxano y polisilicato de alquilo, en donde se necesita menos cantidad total de PDMS reticulado y PDMS lineal para conseguir la misma reducción de espuma
- 10 en comparación con un PDMS lineal únicamente, en donde la composición que comprende PDMS lineal y PDMS reticulado con un reticulante se añade al material de alimentación del coquizador antes y/o durante la operación de coquización retardada, y en donde la temperatura del material de alimentación del coquizador durante la operación de coquización retardada está comprendida entre 700 y 1.000° F (371 a 538° C), y
- 15 en donde la cantidad total de polidimetilsiloxanos en la composición se emplea en una relación de 0,1 ppm a 1.000 ppm basado en el hidrocarburo líquido que ha de ser desespumado.
2. Procedimiento de refinería según la reivindicación 1, en donde el PDMS reticulado comprende bloques terminales seleccionados del grupo consistente en bloques terminales -OH, -OCH₃ y -(CH₃)₃.
3. Procedimiento de refinería según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la relación de PDMS reticulado a polidimetilsiloxano lineal en la composición oscila de 95:5 a 5:95 según la relación en peso.