

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 481 168**

51 Int. Cl.:

C10G 9/00 (2006.01)

C10B 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2005 E 05724794 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1723216**

54 Título: **Método para mejorar el rendimiento en líquido durante el cracking térmico de hidrocarburos**

30 Prioridad:

09.03.2004 US 551539 P
04.03.2005 US 72346

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2014

73 Titular/es:

BAKER HUGHES INCORPORATED (100.0%)
2929 ALLEN PARKWAY SUITE 2100
HOUSTON, TX 77019, US

72 Inventor/es:

STARK, JOSEPH y
FALKLER, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 481 168 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).

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar el rendimiento en líquido durante el cracking térmico de hidrocarburos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a métodos y composiciones para mejorar los rendimientos en líquido durante el cracking térmico de hidrocarburos y, más particularmente se refiere, en una modalidad, a métodos y composiciones para mejorar los rendimientos en líquido durante el cracking térmico de hidrocarburos mediante la introducción de un aditivo en el hidrocarburo.

Antecedentes de la invención

10 Muchas refinерías de petróleo utilizan una unidad de coquización retardada para procesar crudos residuales. La coquización retardada es un proceso de obtención de productos valiosos a partir de la fuente, por otro lado pobre, de colas de petróleo pesado. La coquización retardada sube la temperatura de estas colas en un proceso u horno de coquización y convierte el grueso de las mismas a coque en un tambor de coquización. El líquido en el tambor de coquización tiene un largo tiempo de residencia para convertir el crudo residual a hidrocarburos de peso molecular más bajo que se separan del tambor de coque por destilación. Los vapores de cabeza del tambor de coquización
15 pasan a un fraccionador en donde se separan diversas fracciones. Una de las fracciones es una corriente en el intervalo de ebullición de la gasolina. Esa corriente, referida comúnmente como gasolina de coquizador, es en general una corriente de índice de octano relativamente bajo, adecuada para utilizarse, después de su enriquecimiento, como combustible para automóviles. Los productos líquidos de este cracking térmico son generalmente más valiosos que el coque producido. La coquización retardada es un ejemplo de un proceso para
20 recuperar productos valiosos a partir de crudo procesado empleando cracking térmico de colas pesadas para producir fracciones valiosas de gas y líquido y coque menos valioso.

La US 5.853.565 describe un método para controlar la coquización térmica. La US 4.399.024 describe un método para el tratamiento de crudo pesado de petróleo. La WO 2004/104139 describe un proceso de coquización retardada para producir coque poroso de tipo esponja que fluye libremente.

25 De este modo, sería deseable proporcionar un método y/o composición que mejorara el rendimiento en productos hidrocarbonados líquidos procedentes de un proceso de cracking térmico.

Resumen de la invención

30 En consecuencia, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para mejorar el rendimiento en líquido a partir de un proceso de cracking térmico. Los procesos de cracking térmico a los cuales puede aplicarse la invención incluyen, pero no necesariamente de forma limitativa, coquización retardada, flexicoquización, coquización de fluidos y similares.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para mejorar el rendimiento en líquido durante la coquización retardada, flexicoquización o coquización de fluidos empleando un aditivo fácilmente disponible.

35 En la realización de estos y otros objetos de la invención, se proporciona, según una forma, un método para mejorar el rendimiento en líquido durante el cracking térmico de un hidrocarburo que comprende introducir un aditivo metálico en una corriente de alimentación de hidrocarburo, calentar la corriente de alimentación de hidrocarburo a una temperatura de cracking térmico y recuperar un producto líquido de hidrocarburo. El metal del aditivo metálico se selecciona del grupo consistente en magnesio, aluminio, silicio, bario, estroncio y mezclas de los mismos. El
40 aditivo metálico es una sal sobrebásificada preparada de tal modo que el complejo sobrebásificado resultante de la misma se encuentra en forma de partículas submicrométricas finamente divididas que forman una dispersión estable en la corriente de alimentación de hidrocarburo.

Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 es un gráfico de resultados en porcentaje de rendimiento en líquido para los ejemplos 1-5 empleando cracking térmico en una corriente de hidrocarburo HTFT.

La figura 2 es un gráfico que compara incrementos de rendimiento en líquido de los ejemplos 2-4 con un testigo (1) (ejemplo 1) de la figura 1.

La figura 3 es un gráfico que compara los incrementos de rendimiento en líquido de los ejemplos 2-4 con un testigo

(2) (ejemplo 5) de la figura 1; y

La figura 4 es un gráfico de los resultados en porcentaje de rendimiento en líquido para los ejemplos 6-10 empleando cracking térmico en una corriente de hidrocarburo HTFT.

Descripción detallada de la invención

5 Se ha descubierto que el uso de aditivos sobrebásificados o dispersiones metálicas mejora el rendimiento en líquido durante el cracking térmico de un hidrocarburo, tal como un proceso de cracking térmico. Cualquier medida para incrementar el rendimiento en líquido durante la producción de coque tendrá un valor importante para el operario.

10 Cabe esperar que el método y aditivos de esta invención serán de utilidad para cualquier corriente de alimentación de hidrocarburo que ha de ser craqueada térmicamente, tal como en una aplicación de coquización, incluyendo, pero no necesariamente de forma limitativa, corrientes de alimentación de coquizador, colas de torre atmosférica, colas de torre de vacío, suspensión espesa procedente de una unidad FCC, corrientes de unidades reductoras de viscosidad, productos derivados de petróleo de mala calidad y similares. Como se ha indicado anteriormente, los procesos de cracking térmico a los cuales puede aplicarse la invención incluyen, pero no necesariamente de forma limitativa, coquización retardada, flexicoquización y coquización de fluidos y similares.

15 Aditivos metálicos adecuados para utilizarse en esta invención incluyen, pero no necesariamente de forma limitativa, sobrecargas de magnesio, sobrecargas de aluminio, sobrecargas de silicio, sobrecargas de bario, sobrecargas de estroncio y mezclas de los mismos, así como dispersiones. Estas sobrecargas y dispersiones son solubles en hidrocarburos, incluso aunque en general es más difícil tener estos dispersados en hidrocarburo en contraste con sistemas acuosos. En una modalidad no limitativa de la invención, el aditivo metálico contiene al menos 1% en peso aproximadamente de magnesio, aluminio, silicio, bario o estroncio. En una modalidad alternativa, el aditivo contiene 5% en peso aproximadamente de metal; en otra modalidad no limitativa, la cantidad de metal o metal alcalinotérreo es de al menos 17% en peso aproximadamente; y en una modalidad alternativa diferente es al menos de 40% en peso aproximadamente.

25 Ya se conocen procedimientos para separar estas sobrecargas metálicas y materiales de dispersión. En una modalidad no limitativa, la sobrecarga metálica se prepara calentando una resina líquida con hidróxido de magnesio. En otra modalidad, las sobrecargas se preparan empleando óxido de aluminio. En otra modalidad, las dispersiones se preparan empleando óxido de magnesio u óxido de aluminio. De manera similar se prepararían dispersiones y sobrecargas empleando otros metales.

30 Más detalladamente, las dispersiones o complejos de metales útiles en la presente invención se preparan de cualquier manera conocida en el estado de la técnica para la preparación de sales sobrebásificadas, siempre que el complejo de sobrecarga resultante se encuentre en forma de partículas submicrométricas finamente divididas en forma de una dispersión estable en la corriente de alimentación de hidrocarburo. De este modo, un método no restrictivo para preparar los aditivos de la presente invención consiste en formar una mezcla de una base del metal deseado, por ejemplo $Mg(OH)_2$, con un agente complejante, por ejemplo un ácido graso tal como un ácido graso de resina líquida, que está presente en una cantidad mucho menor de la referida para reaccionar estequiométricamente con el hidróxido y un diluyente no volátil. La mezcla se calienta a una temperatura de 250-350° C aproximadamente, con lo que se proporciona así el complejo o dispersión de sobrecarga del óxido metálico y la sal metálica del ácido graso.

40 El método antes descrito para preparar los complejos de sobrecargas de la presente invención se ofrece particularmente en la Patente US No. 4.163.728, en donde, por ejemplo, una mezcla de $Mg(OH)_2$ y un agente complejante de ácido carboxílico se calienta a una temperatura de 280-330° C aproximadamente en un diluyente no volátil adecuado.

45 Agentes complejantes que se utilizan en la presente invención incluyen, pero no necesariamente de forma limitativa, ácidos carboxílicos, fenoles, ácidos fosforosos orgánicos y ácidos de azufre orgánicos. Quedan incluidos aquellos ácidos que actualmente se emplean en la preparación de materiales sobrebásificados (por ejemplo, aquellos descritos en las Patentes US Nos. 3.312.618; 2.695.910 y 2.616.904) y constituyen una clase de ácidos reconocida en la técnica. Son especialmente útiles los ácidos carboxílicos, fenoles, ácidos fosforosos orgánicos y ácidos de azufre orgánicos que son solubles en aceite per se, en particular los ácidos sulfónicos solubles en aceite. En lugar de o en combinación con los ácidos libres se pueden emplear derivados solubles en aceite de estas sustancias ácidas orgánicas, tales como sus sales metálicas, sales de amonio y ésteres (en particular ésteres con alcoholes alifáticos inferiores que tienen hasta 6 átomos de carbono, tales como los alcoholes inferiores). Cuando se hace referencia al ácido, sus derivados equivalentes quedan incluidos de manera implícita salvo que resulte claro que solo se contempla el ácido. Agentes complejantes de ácido carboxílico adecuados que pueden utilizarse aquí incluyen 50 ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos mono- y polibásicos tales como los ácidos nafténicos, ácidos ciclopentanoicos alquil- o alquencil-sustituídos, ácidos ciclohexanoicos alquil- o alquencil-sustituídos y ácidos

carboxílicos aromáticos alquil- o alquencil-sustituídos. Los ácidos alifáticos son generalmente de cadena larga y contienen al menos 8 átomos de carbono y en una modalidad no limitativa al menos 12 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos cicloalifáticos y alifáticos puede ser saturados o insaturados.

5 Los aditivos metálicos aceptables para el método de esta invención también incluyen compuestos de sobrecargas verdaderos en donde se ha efectuado un procedimiento de carbonación. Normalmente, la carbonación implica la adición de CO₂, como es bien conocido en la técnica.

10 Es difícil predecir con anterioridad que proporción del aditivo de sobrecarga de esta invención debería estar en la corriente de alimentación de hidrocarburo a la cual se aplica. Esta proporción depende de un número de factores complejos interrelacionados incluyendo, pero no necesariamente de forma limitativa, la naturaleza del fluido hidrocarbonado, las condiciones de temperatura y presión del tambor coquizador u otra unidad de procesado, la cantidad de asfaltenos en el fluido hidrocarbonado, la composición particular de la invención utilizada, etc. Se ha descubierto que los mayores niveles de asfaltenos en la alimentación requieren mayores niveles de aditivo, es decir, el nivel de aditivo deberá corresponder a y ser directamente proporcional al nivel de asfaltenos en la alimentación. No obstante, con el fin de proporcionar algún sentido de proporciones adecuadas, la proporción de aditivo de sobrecarga de la invención puede aplicarse a un nivel comprendido entre 1 ppm y 1.000 ppm aproximadamente, basado en el fluido hidrocarbonado. En otra modalidad no limitativa de la invención, el extremo superior del intervalo puede ser de 500 ppm aproximadamente y alternativamente de hasta 300 ppm aproximadamente. En una modalidad diferente no limitativa de la invención, el extremo inferior del intervalo de proporciones para el aditivo de sobrecarga puede ser de 50 ppm aproximadamente y alternativamente otro intervalo no limitativo puede ser de 75 ppm aproximadamente.

20 Aunque el aditivo de sobrecarga puede ser alimentado al material de alimentación del coquizador o en el lateral del coquizador retardado, en una modalidad no limitativa de la invención, el aditivo se introduce cuando más aguas arriba del horno coquizador sea posible sin interferir con otras unidades. En parte, esto es para asegurar una mezcla completa del aditivo con la corriente de alimentación y para permitir el tiempo máximo para estabilizar el crudo y asfaltenos en la corriente.

25 El cracking térmico de la corriente de alimentación de hidrocarburo deberá efectuarse a temperaturas relativamente altas, en una modalidad no limitativa a una temperatura entre 850° F (454° C) y 1.300° F (704° C) aproximadamente. En otra modalidad no limitativa, el método de la invención se pone en práctica a una temperatura de cracking térmico comprendida entre 900° F (482° C) y 950° F (510° C) aproximadamente.

30 Opcionalmente se puede emplear un dispersante junto con el aditivo de sobrecarga para facilitar la dispersión del aditivo a través del material de alimentación de hidrocarburo. La proporción de dispersante puede oscilar desde 1 a 500 ppm aproximadamente, basado en el material de alimentación de hidrocarburo. Alternativamente, en otra modalidad no limitativa, la proporción de dispersante puede oscilar desde 20 a 100 ppm aproximadamente. Dispersantes adecuados incluyen, pero no necesariamente de forma limitativa, copolímeros de anhídrido carboxílico y alfa-olefinas, en particular alfa-olefinas que tienen de 2 a 70 átomos de carbono. Anhídridos carboxílicos adecuados incluyen anhídridos alifáticos, cíclicos y aromáticos y pueden incluir, pero no necesariamente de forma limitativa, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido tetrapropilensuccínico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico (no básico, soluble en aceite) y mezclas de los mismos. Copolímeros típicos incluyen productos de reacción entre estos anhídridos y alfa-olefinas para producir productos solubles en aceite. Las alfa-olefinas adecuadas incluyen, pero no necesariamente de forma limitativa, etileno, propileno, butilenos (tales como n-butileno e isobutileno), alfa-olefinas C₂-C₇₀, poliisobutileno y mezclas de los mismos.

40 Un copolímero típico es un producto de reacción entre ácido maleico y una alfa-olefina para producir un dispersante soluble en aceite. Un producto de reacción de copolímero útil está formado por una adición estequiométrica 1:1 de anhídrido maleico y poliisobutileno. El producto resultante tiene un intervalo de peso molecular de 5.000 a 10.000 aproximadamente, en otra modalidad no limitativa.

45 La invención será ahora descrita con respecto a ciertos ejemplos más específicos que solo están destinados a describir adicionalmente la invención, pero sin limitarla de manera alguna.

TABLA I – Materiales usados en los experimentos

Designación del material	Descripción
Aditivo A	Dispersión de magnesio conteniendo aproximadamente 17% en peso de magnesio
Aditivo B	Dispersante de copolímero de anhídrido carboxílico/alfa-olefina C ₂₀₋₂₄
Aditivo C	Pasivador metálico
Aditivo D	Sobrecarga de aluminio preparada empleando ácido sulfónico

Procedimiento experimental del ensayo de incrustaciones a elevada temperatura (HTFT)

- Se vertieron muestras de alimentación del coquizador calentado en vasos de precipitados de 100 ml previamente pesados. La cantidad de la muestra se pesó y registró. Antes de un experimento HTFT, el vaso de precipitados previamente pesado con alimentación de coquizador se calentó a 400° F (204° C) aproximadamente. La base de un recipiente de presión Parr se precalentó a 250° F (121° C) aproximadamente. Para las muestras en donde se utilizó el Aditivo C, se trató previamente una muestra de metal con el Aditivo C. La muestra se colocó en una muestra de crudo caliente. En el caso de que se añadiera Aditivo B o Aditivo A, esto se realizó a medida que la alimentación se calentaba y llegaba a ser líquida.
- La muestra HTFT se calentó a la temperatura deseada, normalmente 890° F (477° C) a 950° F (510° C), dependiente de la temperatura de salida del horno en el que se procesó la alimentación del coquizador. Cuando la muestra del coquizador, base del autoclave y horno HTFT habían alcanzado todas ellas la temperatura de ensayo adecuada, el vaso de precipitados de la muestra se colocó en la base del autoclave y se aseguró la parte superior del autoclave a la base. El recipiente cerrado se colocó entonces en el horno calentado. Un programa de ensayo a base de ordenador automatizado registró entonces el tiempo de ensayo transcurrido, la temperatura de la muestra y la presión del autoclave cada 30 seg durante todo el experimento de ensayo. Cuando la alimentación del coquizador había alcanzado la temperatura de ensayo deseada, el hidrocarburo líquido y los vapores fueron ventilados del recipiente a niveles de presión predeterminados hasta que todos los hidrocarburos líquidos/gaseosos disponibles fueron separados de la alimentación del coquizador a medida que ocurría la coquización. Este proceso se completó normalmente en 7 a 10 min una vez que la muestra de ensayo de alimentación del coquizador alcanzó la temperatura de ensayo establecida, es decir 920° F (493° C). Después de enfriar, el hidrocarburo líquido/gaseoso condensado se midió hasta el punto más próximo de 0,5 ml y se registró el peso del líquido. La densidad del líquido fue registrada y se calculó el porcentaje de rendimiento.

Resultados

- Los resultados de la medición del porcentaje de rendimiento en líquido se muestran en la figura 1. Los datos muestran que cuando se incluyó el Aditivo A de sobrecarga de magnesio en la alimentación, el nivel de rendimiento en líquido (ejemplos 2-4) fue consistentemente mayor que aquel de las muestras sin tratar (ejemplos 1 y 5). En la determinación del incremento de rendimiento en líquido, se restó la cantidad de líquido añadido a las muestras cuando se añadió el aditivo, haciendo con ello que los resultados calculados fueron conservadores. Cabría esperar que cualquier disolvente vehículo añadido se iría con la fracción de gas.

El incremento en rendimiento en líquido en comparación de muestras con Aditivo A con aquellas sin Aditivo A oscila entre 1,67 y 8,63. Los incrementos de rendimiento en líquido comparados con el testigo (1) (ejemplo 1) y testigo (2) (ejemplo 5) se muestran en las figuras 1 y 3, respectivamente.

- Otros resultados se presentan en la figura 4 empleando la misma alimentación del coquizador caliente que para los ejemplos 1-5. El ejemplo 7 que utiliza Aditivo A de dispersión de Mg proporcionó un incremento de porcentaje de rendimiento de 1,5% con respecto a un rendimiento de 34,1% del testigo del ejemplo 6 a 35,6%. El ejemplo 8 que utiliza el Aditivo D de sobrecarga de Al proporcionó un rendimiento en porcentaje de 36,7%, el cual fue 2,6% mayor que el testigo. El ejemplo 9 que utiliza una combinación 50/50 de Aditivo A y Aditivo D proporcionó un porcentaje de rendimiento en líquido de 36,0%, mejorado en 19% con respecto al testigo del ejemplo 6. Por último, el ejemplo 10 utilizó una combinación 50/50 de Aditivo A y Aditivo D como en el ejemplo 9, pero en la mitad del régimen de tratamiento del ejemplo 9. El ejemplo 10 proporcionó un rendimiento en líquido de 35,6%, el cual fue 1,5% con respecto al porcentaje de rendimiento en líquido del testigo del ejemplo 6. Estos ejemplos demuestran además que el uso de una combinación de aditivos metálicos puede mejorar el rendimiento en líquido.

- El valor económico de la invención que observaría una refinería está sujeto al nivel de incremento de rendimiento en líquido y al valor de la cantidad de líquido obtenido. Cabe esperar que un incremento conservador en el uso de los aditivos de sobrecargas de la invención mejoraría el rendimiento en líquido en un 2,5% aproximadamente, lo cual constituiría una contribución importante en el transcurso de un año.

- En la descripción anterior, la invención ha sido descrita con referencia de modalidades específicas de la misma, y se ha demostrado tan efectiva a la hora de mejorar los rendimientos en líquido del cracking térmico de material de alimentación del coquizador, como un ejemplo no limitativo. Sin embargo, será evidente que pueden realizarse diversas modificaciones y cambios en la misma sin desviarse por ello del alcance más amplio de la invención tal y como queda recogido en las reivindicaciones adjuntas. En consecuencia, la descripción ha de ser considerada como ilustrativa y no en un sentido limitativo. Por ejemplo, quedan dentro del alcance de la invención aditivos de sobrecargas reticuladas específicas y combinaciones de los mismos con otros dispersantes y líquidos que contienen hidrocarburos distintos de aquellos ejemplificados o mencionados de manera específica, o en diferentes proporciones, que caen dentro de los parámetros reivindicados, pero no identificados o ensayados de forma específica en una aplicación particular para mejorar el rendimiento en líquido. Similarmente, cabe esperar que las

composiciones de la invención encontrarán utilidad como aditivos mejoradores del rendimiento para otros fluidos que contengan hidrocarburo además de aquellos utilizados en unidades de coquizadores retardados.

REIVINDICACIONES

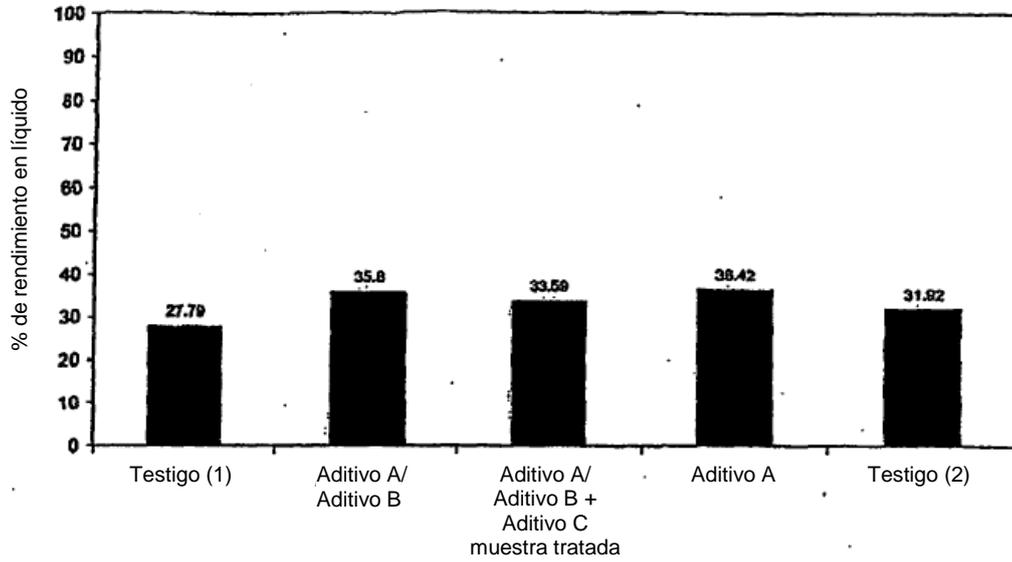
1. Método para mejorar el rendimiento en líquido durante el cracking térmico de un hidrocarburo que comprende:

5 introducir un aditivo metálico en una corriente de alimentación de hidrocarburo, en donde el metal del aditivo metálico se selecciona del grupo consistente en magnesio, aluminio, silicio, bario, estroncio y mezclas de los mismos y en donde el aditivo metálico es una sal sobrebásificada preparada de tal modo que el complejo de sobrecarga resultante de la misma se encuentra en forma de partículas submicrométricas finamente divididas que forman una dispersión estable en la corriente de alimentación de hidrocarburo;

10 calentar la corriente de alimentación de hidrocarburo a una temperatura de cracking térmico; y recuperar un producto líquido de hidrocarburo.

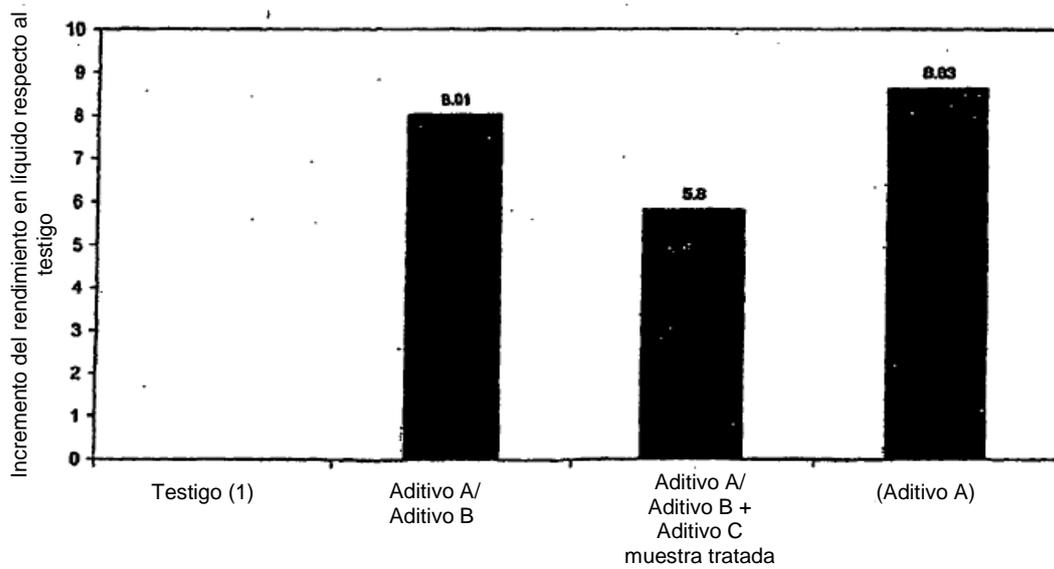
2. Método según la reivindicación 1, en donde el aditivo metálico contiene al menos 5% en peso de metal.

FIG. 1 Resultados en % de rendimiento en líquido a partir del HTFT



Ejemplo 1 2 3 4 5

FIG. 2 Comparación incrementos rendimiento en líquido respecto del testigo (1)



Ejemplo 1 2 3 4

FIG. 3 Incremento comparado en rendimiento en líquido respecto del testigo (2)

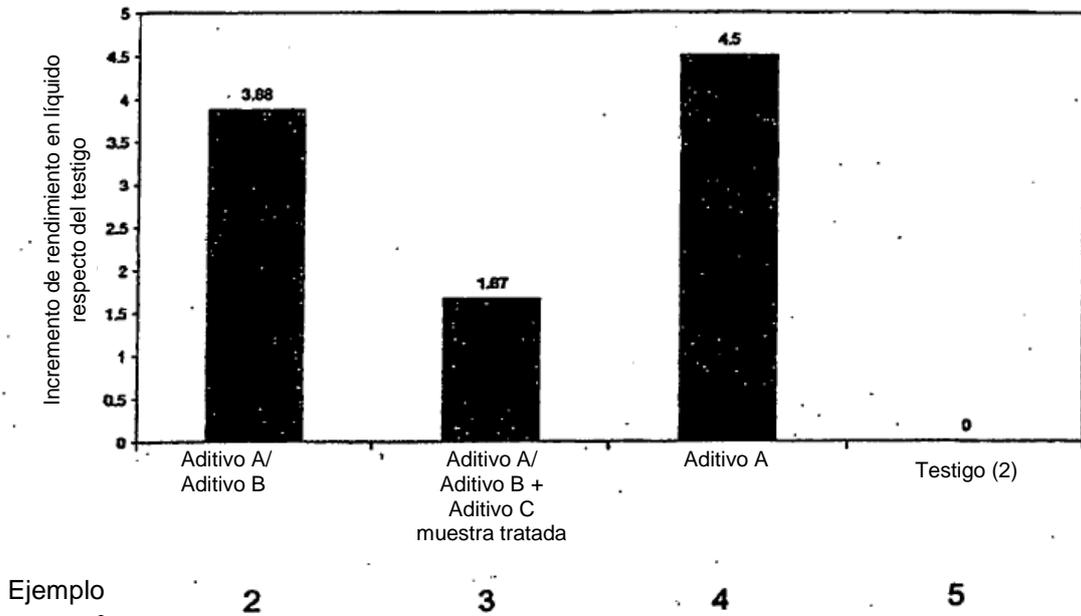


FIG. 4 - Resultados en % del rendimiento en líquido respecto de HTFT

