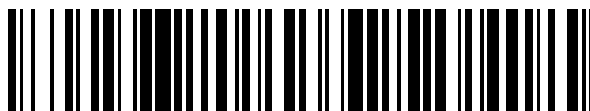


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 404**

51 Int. Cl.:

**C10B 57/06** (2006.01)

**C10B 55/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2004 E 04752350 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 1633831**

54 Título: **Proceso de coquización retardada para producción de coque en granalla fluido**

30 Prioridad:

**16.05.2003 US 471324 P**

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

**19.08.2015**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (100.0%)  
1545 Route 22 East P.O. Box 900  
Annandale, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**SISKIN, MICHAEL;  
EPPIG, CHRISTOPHER P.;  
GORBATY, MARTIN L.;  
BROWN, LEO D.;  
KELEMEN, SIMON R.;  
FERRUGHELLI, DAVID T. y  
BERNATZ, FRITZ A.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 543 404 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**

Proceso de coquización retardada para producción de coque en granalla fluido.

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere a un proceso de coquización retardada para producción de coque sustancialmente fluido, preferiblemente coque en granalla. Un material de alimentación al coquizador, tal como un residuo de vacío, se calienta en una zona de calentamiento a temperaturas de coquización y se lleva luego a una zona de coquización en donde se recogen por cabeza las materias volátiles y se forma coque. Un aditivo que contiene metales se añade al material de alimentación antes del calentamiento de la misma en la zona de calentamiento, y antes de ser conducido a la zona de coquización, o en ambos momentos.

**DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA AFÍN**

10 La coquización retardada implica descomposición térmica de residuos de petróleo (aceites residuales) para producir gas, corrientes líquidas de diversos intervalos de ebullición, y coque. La coquización retardada de aceites residuales de petróleos crudos pesados y pesados agrios (con alto contenido de azufre) se realiza fundamentalmente como medio para desechar estos materiales de alimentación de escaso valor por conversión de parte de los aceites  
15 residuales en productos líquidos y gaseosos más valiosos. Aunque el coque resultante está considerado generalmente como un subproducto de poco valor, el mismo puede tener cierto valor, dependiendo de su calidad, como combustible (coque de calidad combustible), electrodos para fabricación de aluminio (coque de calidad para ánodos), etc.

20 US-A-5.258.115 da a conocer el reciclo de álcali gastado derivado de refinería por introducción del álcali gastado en un tambor de coquización retardada mientras se realiza la coquización retardada de un material de alimentación hidrocarbonado.

En el proceso de coquización retardada, el material de alimentación se calienta rápidamente en un calentador expuesto al fuego o un horno tubular. El material de alimentación caliente se pasa luego a un tambor de coquización que se mantiene en condiciones en las cuales se produce la coquización, generalmente a temperaturas superiores a  
25 400°C a presiones superatmosféricas. La alimentación de residuo caliente al tambor de coquización forma también componentes volátiles que se separan por cabeza y pasan a un fraccionador, quedando atrás el coque. Cuando el tambor del coquizador está lleno de coque, la alimentación caliente se deriva a otro tambor y los vapores de hidrocarburos se purgan del tambor de coque con vapor de agua. El tambor se enfría luego rápidamente con agua para reducir la temperatura al menos de 100°C después de lo cual se vacía el agua. Después de los pasos de  
30 enfriamiento y vaciado, se abre el tambor y se retira el coque después de taladrado y/o corte utilizando chorros de agua a gran velocidad.

Por ejemplo, se perfora típicamente un orificio a través del centro del lecho de coque utilizando toberas de chorro de agua localizadas en un instrumento perforador. Las toberas orientadas horizontalmente en la cabeza de de una  
35 herramienta de corte cortan luego el coque del tambor. El paso de retirada del coque aumenta considerablemente el tiempo de operación del proceso global. Por tanto, sería deseable poder producir un coque fluido, en un tambor de coquización, que no requiriese el coste y el tiempo asociados con la retirada convencional del coque.

Aunque puede parecer que el tambor del coquizador está completamente enfriado, existen áreas del tambor que no están completamente drías. Este fenómeno, denominado a veces como "tambor caliente", puede ser resultado de una combinación de morfologías de coque que están presentes en el tambor, las cuales pueden contener una  
40 combinación de más de un tipo de producto coque sólido, a saber, coque en aguja, coque en esponja y coque en granalla. Dado que el coque en granalla no aglomerado puede enfriarse más rápidamente que otras formas de coque, tales como masas de coque en granalla grandes o coque en esponja, sería deseable producir predominantemente coque en granalla sustancialmente fluido en un coquizador retardado, a fin de evitar o minimizar los tambores calientes.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

En una realización, se proporciona un proceso de coquización retardada que comprende:

- a) calentar un aceite residual de petróleo, en una primera zona de calentamiento, a una temperatura inferior a las temperaturas de coquización pero a una temperatura a la cual el aceite residual se convierte en un líquido bombeable;
- 50 b) conducir dicho aceite residual caliente a una segunda zona de calentamiento en la cual se calienta el mismo a temperaturas de coquización;
- c) conducir dicho aceite residual caliente desde dicha segunda zona de calentamiento a una zona de coquización en la cual se recogen por cabeza los productos vaporizados y se forma un producto coque;

- d) introducir en dicho aceite residual de 100 a 100.000 partes por millón en peso basadas en el peso total del metal en el aditivo y la alimentación de al menos un aditivo que contiene metales que es eficaz para la formación de coque sustancialmente fluido, en donde dicho aditivo que contiene metales se introduce en dicho aceite residual en un punto situado aguas arriba de la segunda zona de calentamiento, aguas arriba de la zona de coquización, o en ambos puntos, en donde el aditivo que contiene metales se selecciona de acetilacetatos metálicos en los cuales el metal se selecciona de vanadio y/o níquel.

En una realización preferida, la zona de coquización se encuentra en un tambor de coquización retardada, y se forma un producto de coque en granalla sustancialmente fluido.

- El uso de los términos "combinar" y "poner en contacto" se entiende en su sentido amplio, es decir, que en algunos casos pueden ocurrir cambios físicos y/o químicos en el aditivo y/o la alimentación, o en ambos, cuando está presente el aditivo en la alimentación. Dicho de otro modo, la invención no está restringida a casos en los cuales el aditivo y/o la alimentación no sufren cambio químico y/o físico alguno después de o en el curso de la puesta en contacto y/o la combinación. Una "cantidad eficaz" de aditivo es la cantidad de aditivo(s) que, cuando se pone en contacto con la alimentación, daría como resultado la formación de coque en granalla en las zonas de coquización, preferiblemente coque en granalla sustancialmente fluido. Una cantidad eficaz está comprendida entre 100 y 100.000 partes por millón en peso. Esta cantidad está basada en el peso total del metal en el aditivo y la alimentación para los aditivos que contienen metales. Por supuesto, esto dependerá también del aditivo particular y su forma química y física. Si bien no se desea quedar ligados por teoría o modelo alguno, se cree que la cantidad eficaz es menor para las especies de aditivos en una forma física y química que conduce a mejor dispersión en la alimentación que para especies de aditivos que son más difíciles de dispersar. Es por esto por lo que son muy preferidos aditivos que son al menos parcialmente solubles en disolventes orgánicos, más preferiblemente en la alimentación de aceite residual.

El aditivo es un acetilacetato metálico. El metal se selecciona de níquel, vanadio, y mezclas de los mismos.

- Preferiblemente, se añade una especie cáustica al material de alimentación de aceite residual al coquizador. Cuando se utiliza, la especie cáustica puede añadirse antes, durante, o después del calentamiento en el horno del coquizador. La adición de cáustico reducirá el Número de Acidez Total (TAN) del material de alimentación de aceite residual al coquizador y convertirá también los ácidos nafténicos en naftenatos metálicos, v.g., naftenato de sodio.

- La dispersión uniforme del aditivo en la alimentación de aceite residual es deseable para evitar áreas heterogéneas de formación de morfologías de coque. Es decir, no se desean localizaciones en el tambor de coque en las cuales el coque sea esencialmente fluido y otras áreas en las cuales el coque es sustancialmente no fluido. La dispersión del aditivo se realiza por diversas maneras, preferiblemente por introducción de una corriente lateral del aditivo en la alimentación en la localización deseada. El aditivo puede añadirse por solubilización del aditivo en la alimentación de aceite residual, o por reducción de la viscosidad del aceite residual antes de mezclarlo en el aditivo, v.g., por calentamiento, adición de disolvente, etc. Puede emplearse mezcladura de alta energía o el uso de dispositivos mezcladores estáticos para favorecer la dispersión del agente aditivo, especialmente agentes aditivos que tengan solubilidad relativamente baja en la corriente de alimentación.

- La totalidad o sustancialmente la totalidad del coque formado en el proceso es sustancialmente coque fluido, más preferiblemente, coque en granalla sustancialmente fluido. Se prefiere también que al menos una porción de las especies volátiles presentes en el tambor del coquizador durante y después de la coquización se separen y conduzcan fuera del proceso, preferiblemente por cabeza del tambor del coquizador.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

- La Figura 1 es una micrografía óptica que muestra coque formado a partir de una alimentación de aceite residual que produce coque en esponja (Mid West Rocky Mountain) que no contenía aditivo alguno. La figura muestra dominios de flujo comprendidos en tamaño desde 10 a 35 micrómetros (típicos del coque en esponja), y un mosaico de grano grueso comprendido entre 5 y 10 micrómetros (típico del coque en granalla).

- La Figura 2 muestra el efecto del vanadio (como naftenato de vanadilo) sobre la morfología del coque. La figura es una micrografía óptica que muestra el coque formado a partir de una alimentación de aceite residual que contiene 500 ppm (0,05% en peso) de vanadio en forma de naftenato de vanadilo. La figura muestra un mosaico muy fino comparado con la Figura 1, en el intervalo de 0,5 a 3 micrómetros (típico del coque en granalla).

La Figura 3 muestra el efecto del sodio (como naftenato de sodio) sobre la morfología del coque. La figura es una micrografía óptica que muestra coque formado a partir de una alimentación de aceite residual que contiene 500 ppm (0,05% en peso) de sodio en forma de naftenato de sodio. La figura muestra un mosaico fino comparado con la Figura 1, en el intervalo de 1,5 a 6 micrómetros.

- La Figura 4 es una micrografía óptica que muestra el coque formado a partir de una alimentación de aceite residual que produce coque de transición (Joliet Heavy Canadian) que no contenía aditivo alguno. La figura muestra

dominios de flujo comprendidos en tamaño de 10 a 35 micrómetros (típicos de coque de esponja), y un mosaico de grano grueso comprendido entre 5 y 10 micrómetros (típico del coque en granalla).

5 La Figura 5 muestra el efecto del calcio sobre la morfología del coque de la alimentación productora de coque de transición. La figura es una micrografía óptica que muestra el coque formado a partir de una alimentación de aceite residual que contiene 250 partes por millón en peso (0,025% en peso) de calcio en forma de hidróxido de calcio. La figura muestra un mosaico fino comparado con la Figura 4, en el intervalo de 1,5 a 6 micrómetros.

10 La Figura 6 muestra el efecto de la sílice de combustión sobre la morfología del coque. La figura es una micrografía óptica que muestra el coque formado a partir de una alimentación de aceite residual a la cual se añadieron 2500 ppm de sílice de combustión. La figura muestra algunos dominios de coque de 5-30 micrómetros, pero con abundantes agrupaciones localizadas de 1,5 micrómetros. La implicación es que el aditivo no estaba dispersado homogéneamente en el aceite residual de vacío y que si lo estaba, o si se utilizaba un aceite residual de vacío formador de coque de transición, se formaría dicho coque en granalla fluido. Un aceite residual de vacío formador de coque de transición produce una mezcla de morfologías de coque, v.g., coque en esponja y coque en granalla en las que el coque en esponja puede estar unido al coque en granalla.

15 La Figura 7 muestra el efecto del azufre elemental sobre la morfología del coque. La figura es una micrografía óptica que muestra el coque formado a partir de una alimentación de aceite residual a la cual se añadieron 20.000 ppm (2% en peso) de azufre elemental. La figura muestra algo de coque con un mosaico de grano medio/grueso de 3 a 12 micrómetros. Algo de coque en regiones localizadas tiene un mosaico en el intervalo de 1 a 3 micrómetros. Un mosaico en el intervalo de < 1 a 10 micrómetros es típico del coque en granalla.

20 La Figura 8 muestra también el efecto del azufre elemental sobre la morfología del coque. La figura es una micrografía óptica que muestra el coque formado a partir de una alimentación de aceite residual a la cual se añadieron 5.000 ppm (0,5% en peso) de azufre elemental. La figura muestra algo de coque con un mosaico de grano medio/grueso de 3 a 12 micrómetros. Algo de coque en regiones localizadas tiene un mosaico en el intervalo de 1 a 3 micrómetros. Un mosaico en el intervalo de < 1 a 10 micrómetros es típico del coque en granalla.

25 Todas las micrografías en estas figuras utilizaron luz polarizada, con un área de observación de 170 x 136 micrómetros.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

30 Los materiales de alimentación de residuos de vacío de petróleo ("aceite residual") son adecuados para la coquización retardada. Tales residuos de petróleo se obtienen frecuentemente después de la separación de los destilados de las alimentaciones de crudo a vacío y se caracterizan por estar constituidos por componentes de tamaño y peso molecular grandes, conteniendo generalmente: (a) asfaltenos y otras estructuras aromáticas de peso molecular alto que inhibirían la tasa de hidrotratamiento/hidro craqueo y causarían la desactivación del catalizador; (b) contaminantes metálicos que existen naturalmente en el crudo o que son resultantes del tratamiento previo del crudo, contaminantes que podrían tender a desactivar los catalizadores de hidrotratamiento/hidro craqueo e interferir con la regeneración del catalizador; y (c) un contenido relativamente alto de compuestos de azufre y nitrógeno que dan lugar a cantidades inconvenientes de SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, y NO<sub>x</sub> por combustión del residuo de petróleo. Los compuestos de nitrógeno presentes en el aceite residual tienen también tendencia a desactivar los catalizadores de craqueo catalítico.

40 En una realización, los materiales de alimentación de aceites residuales incluyen, pero sin carácter limitante, residuos de la destilación atmosférica y a vacío de crudos de petróleo o la destilación atmosférica o a vacío de aceites pesados, aceites residuales de "visbreaking", alquitranes procedentes de unidades de desalfaltados, o combinaciones de estos materiales. También pueden emplearse asfaltos pesados descabezados a la presión atmosférica y a vacío. Típicamente, tales alimentaciones son materiales hidrocarbonáceos de punto de ebullición elevado que hierven a temperatura elevada, teniendo un punto de ebullición inicial nominal de 538°C o mayor, una densidad API de 20°C o menor, y un contenido de Residuo de Carbono Conradson de 0 a 40% en peso.

45 La alimentación de aceite residual se somete a coquización retardada. Generalmente, en la coquización retardada, una fracción de residuo, tal como un material de alimentación de residuo de petróleo, se bombea a un calentador a una presión de 50 a 550 psig (344,7 a 3792,1 kPag), donde la misma se calienta a una temperatura de 480°C a 520°C. Después de ello, se descarga a una zona de coquización, típicamente un tambor coquizador aislado orientado verticalmente a través de una entrada en la base del tambor. La presión en el tambor es por lo general relativamente baja, tal como 15 a 80 psig (103,4 a 551,6 kPag) a fin de permitir la separación de las materias volátiles por cabeza. Las temperaturas de operación típicas del tambor estarán comprendidas entre 410°C y 475°C. La alimentación caliente sufre craqueo térmico durante un periodo de tiempo (el "tiempo de coquización") en el tambor coquizador, liberando materias volátiles compuestas fundamentalmente por productos hidrocarbonados, que ascienden continuamente a través de la masa del coque y se recogen por cabeza. Los productos volátiles se envían a un fraccionador del coquizador para destilación y recuperación de gas del coquizador, gasolina, gasóleo ligero, y gasóleo pesado. En una realización, una porción del gasóleo pesado del coquizador presente en la corriente de producto introducida en el fraccionador del coquizador puede capturarse para reciclo y combinarse con la

alimentación fresca (componente de la alimentación al coquizador), formado con ello la carga al calentador del coquizador u horno del coquizador. Además de los productos volátiles, la coquización retardada forma también producto coque sólido.

5 Existen en general tres tipos diferentes de productos sólidos del coquizador retardado que tienen valores, aspectos y propiedades diferentes, a saber, coque en aguja, coque en esponja, y coque en granalla. El coque en aguja es la calidad máxima de las tres variedades. El coque en aguja, después de tratamiento térmico ulterior, tiene alta conductividad eléctrica (y un coeficiente de expansión térmica bajo) y se utiliza en producción de acero al arco eléctrico. El mismo es relativamente pobre en azufre y metales y se produce frecuentemente a partir de algunos de los materiales de alimentación al coquizador de calidad más alta que incluyen alimentaciones más aromáticas tales como aceites de suspensión y aceites de decantador de los craqueadores catalíticos y alquitranes de craqueo 10 térmico. Típicamente, este coque no se forma por coquización retardada de alimentaciones de aceite residual.

El coque en esponja, un coque de calidad inferior, se produce con mayor frecuencia en las refinerías. Las alimentaciones al coquizador de refinería de baja calidad que tienen cantidades significativas de asfaltenos, heteroátomos y metales producen este coque de menor calidad. Si el contenido de azufre y metales es 15 suficientemente bajo, el coque en esponja puede utilizarse para la fabricación de electrodos para la industria del aluminio. Si el contenido de azufre y metales es demasiado alto, entonces el coque puede utilizarse como combustible. El nombre "coque en esponja" procede de su aspecto poroso y esponjoso. Los procesos convencionales de coquización retardada, que utilizan el material de alimentación de aceite residual de vacío preferida de la presente invención, producirán típicamente coque en esponja, que se produce como una masa 20 aglomerada que requiere un proceso de separación exhaustivo que incluye tecnología de taladrado y chorros de agua. Como se ha expuesto, esto complica considerablemente el proceso por aumento del tiempo de ciclo.

El coque en granalla se considera como el coque de calidad más baja. El término "coque en granalla" procede de su forma, que es similar a la de bolas de tamaño "BB" (1/16 pulgada a 3/8 pulgada (1,6 a 9,5 mm)). El coque en granalla, al igual que los otros tipos de coque, tiene tendencia a aglomerarse, especialmente en mezcla con coque 25 en esponja, en masas mayores, a veces de diámetro mayor que 1 pie (30,5 cm). Esto puede causar problemas en el equipo y el proceso de refinería. El coque en granalla se produce usualmente a partir de las alimentaciones de asfaltenos de calidad mínima ricos en resina y constituye una fuente satisfactoria de combustible rico en azufre, particularmente para uso en hornos de cemento y fabricación de acero. Existe también otro coque, al que se hace referencia como "coque de transición" y se refiere a un coque que tiene una morfología comprendida entre la de coque en esponja y coque en granalla. Por ejemplo, el coque que tiene un aspecto físico en la mayoría de los casos de tipo esponja, pero con evidencia de pequeñas esferas de granalla que comienzan a formarse como formas 30 discretas.

Se ha descubierto que puede producirse coque en granalla sustancialmente fluido por tratamiento del material de alimentación de residuo con uno o más aditivos de la presente invención que contienen metales. Los aditivos son 35 aquéllos que aumentan la producción de coque en granalla durante la coquización retardada. Una alimentación de aceite residual se somete a tratamiento con uno o más aditivos, a temperaturas eficaces, es decir, a temperaturas que incentivarán la dispersión de los aditivos en el material de alimentación. Tales temperaturas serán típicamente de 70°C a 500°C, preferiblemente de 150°C a 370°C, más preferiblemente desde 185°C a 350°C. El aditivo adecuado para uso en esta memoria puede encontrarse en forma líquida o sólida, prefiriéndose la forma líquida.

40 Los aditivos que contienen metales que se utilizan en la práctica de la presente invención son acetilacetatos metálicos, en los cuales el metal se selecciona de vanadio y/o níquel.

Debe entenderse que antes o después del tratamiento del aceite residual con el aditivo, puede añadirse opcionalmente una especie cáustica, preferiblemente en forma acuosa. El cáustico puede añadirse antes, durante o 45 después del paso del aceite residual al horno del coquizador y calentarse a las temperaturas de coquización. Puede utilizarse cáustico agotado procedente del procesamiento de hidrocarburos. Dicho cáustico agotado puede contener hidrocarburos disueltos, y sales de ácidos orgánicos, v.g., ácidos carboxílicos, fenoles, ácidos nafténicos y análogos.

Las condiciones precisas a las que se trata el material de alimentación de aceite residual con el aditivo son dependientes de la alimentación y del aditivo. Es decir, las condiciones a las que se trata la alimentación con el aditivo dependen de la composición y propiedades de la alimentación a coquizar y del aditivo utilizado. Estas 50 condiciones pueden determinarse convencionalmente. Por ejemplo, podrían realizarse varias operaciones con una alimentación particular que contenga un aditivo a diferentes tiempos y temperaturas, seguidas por coquización en una Unidad de Test de aceite de Residuo de Microcarbono (MCRTU). El coque resultante se analiza luego mediante el uso de microscopía como se indica en esta memoria. La morfología preferida del coque (es decir, uno que produzca coque sustancialmente fluido) es una microestructura de coque de microdominios discretos que tienen un tamaño medio de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , algo semejante al mosaico que se muestra en las Figuras 2, 3 y 5 de esta memoria. La microestructura del coque que representa coque que no es coque en granalla 55 fluido se muestra en la Figura 1 de esta memoria, representando una microestructura de coque que está compuesta esencialmente de dominios de flujo no discretos, o sustancialmente grandes de hasta 60  $\mu\text{m}$  o de tamaño mayor, típicamente de 10 a 60  $\mu\text{m}$ .

Adyuvantes convencionales de procesamiento del coque que incluyen un agente antiespumante pueden emplearse en el proceso de la presente invención en donde un material de alimentación de aceite residual se sopla con aire hasta un punto de reblandecimiento diana como se describe en la Patente U.S. No. 3.960.704. Si bien el coque en granalla se ha producido por métodos convencionales, el mismo se aglomera típicamente en tal grado que es todavía necesaria la tecnología de chorros de agua para su separación.

En una realización de la presente invención, el material de alimentación de aceite residual se trata primeramente con un aditivo que estimula la formación de coque sustancialmente fluido. Por mantenimiento del tambor del coquizador a presiones relativamente bajas, gran parte de las materias volátiles que se desprenden pueden recogerse en cabeza, lo cual impide una aglomeración indeseable del coque en granalla resultante. La ratio de alimentación combinada ("CFR") es la ratio en volumen de carga al horno (alimentación fresca más aceite de reciclo) a alimentación fresca a la operación continua del coquizador retardado. Las operaciones de coquización retardada emplean típicamente reciclos de 5 a 25% en volumen (CFRs de 1,05 a 1,25). En algunos casos, existe reciclo 0 y algunas veces en aplicaciones especiales el reciclo llega a ser hasta 200%. Las CFRs deben ser bajas a fin de ayudar a la formación de coque fluido en granalla, y preferiblemente no debería utilizarse reciclo alguno.

Si bien no se desea quedar ligados a ninguna teoría o modelo específico, se cree que el aditivo o la mezcla de aditivos empleado(s) funcionan por uno o más de los mecanismos siguientes: a) como agentes de deshidrogenación y reticulación, como agentes que convierten los metales presentes en la alimentación en sulfuros metálicos que son catalizadores para deshidrogenación y formación de coque en granalla; b) agentes que añaden a la alimentación especies que contienen metales, que influyen en o dirigen la formación de coque en granalla o se convierten en especies, v.g., sulfuros metálicos, que son catalizadores para la formación de coque en granalla; c) como partículas que influyen en la formación de coque en granalla por actuar como partículas microscópicas de siembra para la formación de coque en granalla a su alrededor, como catalizadores de craqueo y reticulación ácidos de Lewis, y análogos. Los aditivos pueden alterar también o aumentar la viscosidad de la masa plástica de componentes reaccionantes de tal modo que las fuerzas de cizalladura en el horno del coquizador, la línea de transferencia y el tambor de coque enrollan la masa plástica en pequeñas esferas. Aun cuando pueden emplearse diferentes aditivos y mezclas de aditivos, pueden utilizarse métodos similares para la puesta en contacto del o los aditivos con la alimentación.

Típicamente, el o los aditivos se conducen al proceso de coquización de manera continua. En caso necesario, el aditivo podría disolverse o suspenderse en un fluido de transferencia apropiado, que típicamente será un disolvente que es compatible con el aceite residual y en el cual el aditivo es sustancialmente soluble. La mezcla o suspensión fluida se bombea luego al proceso de coquización a una tasa tal que alcance la concentración deseada de aditivos en la alimentación. El punto de introducción del aditivo puede encontrarse, por ejemplo, en la descarga de las bombas de carga de la alimentación al horno, o cerca de la salida de la tubería de transferencia del coquizador. Puede existir un par de vasijas de mezcla que operan de una manera tal que existe una introducción continua de los aditivos en el proceso de coquización.

La tasa de introducción de aditivo(s) puede ajustarse conforme a la naturaleza de la alimentación de aceite residual al coquizador. Las alimentaciones que se encuentran en el umbral de producción de coque en granalla pueden requerir menos aditivos que aquéllas que están más alejadas del umbral.

Para aditivos que son difíciles de disolver o dispersar en las alimentaciones de aceite residual, el o los aditivos se transfieren a la vasija de mezcla/suspensión y se mezclan con un medio de suspensión que es compatible con la alimentación. Ejemplos no limitantes de medios de suspensión adecuados incluyen gasóleo pesado del coquizador, agua, etc. Puede aportarse energía a la vasija, v.g. mediante un mezclador para dispersión del aditivo.

Para aditivos que pueden disolverse o dispersarse más fácilmente en alimentaciones de aceite residual, el o los aditivos se transfieren a la vasija de mezcladura y se mezclan con un medio de transferencia de fluido que es compatible con la alimentación. Ejemplos no limitantes de medios adecuados de transferencia de fluido incluyen aceite residual moderadamente caliente (temperatura entre 150°C y 300°C), gasóleo pesado del coquizador, aceite ligero de ciclo, reformado pesado, y mezclas de los mismos. Puede utilizarse también aceite catalítico en suspensión (CSO), aunque en algunas condiciones el mismo puede inhibir la aptitud de los aditivos para producir coque en granalla suelto. Puede aportarse energía a la vasija, v.g. mediante un mezclador, para dispersar el aditivo en el medio de transferencia del fluido.

La presente invención se comprenderá mejor por referencia a los ejemplos no limitantes siguientes que se presentan para propósitos ilustrativos.

## **EJEMPLOS**

### **Procedimientos Generales para Adición de los Aditivos a Alimentaciones de Aceites Residuales de Vacío**

La alimentación de aceite residual se calienta a 70-150°C a fin de reducir su viscosidad. Se añade luego lentamente el aditivo (en partes por millón en peso, ppm en peso), con mezcladura, durante un tiempo suficiente para dispersar y/o solubilizar el o los aditivos (un "tiempo de dispersión"). Para experimentos en laboratorio, se prefiere

5 generalmente disolver y/o dispersar primero el aditivo en un disolvente, v.g., tolueno, tetrahidrofurano, o agua, y mezclarlo con agitación en el aceite residual caliente, o en el aceite residual al que se ha añadido algo de disolvente para reducir su viscosidad. El disolvente puede eliminarse luego. En una refinería, el aditivo se pone en contacto con el aceite residual cuando el mismo se añade a o se combina con la alimentación de aceite residual. Como se ha expuesto, el contacto del aditivo y la alimentación pueden realizarse por mezcla de una fracción de alimentación que contiene especies de aditivos (con inclusión de fracciones de alimentación que contienen naturalmente dichas especies) en la alimentación. Los aditivos en forma de uno o más compuestos organometálicos son generalmente solubles en los aceites residuales de vacío. Para asegurar una dispersión máxima del aditivo en la alimentación de aceite residual de vacío, la mezcla de reacción puede tratarse por termodifusión. En un ejemplo, la cantidad apropiada de acetilacetato (acac) metálico se disolvió en tetrahidrofurano (THF) en una atmósfera inerte, y se añadieron luego a un matraz de fondo redondo que contenía el residuo en el cual iba a dispersarse la misma. La mezcla THF/aceite se dejó en agitación durante 1 hora a 50°C para distribuir el metal de modo sustancialmente uniforme en todo el aceite residual. El THF se eliminó luego por evaporación rotativa para dejar el acetilacetato metálico bien dispersado en el residuo. Una muestra de la mixtura se analizó respecto a metales para verificar la concentración de metal en el aceite.

10 Se realizaron los tests siguientes utilizando diversos aditivos a una alimentación de aceite residual. Los tests con acetilacetato de V y/o acetilacetato de níquel son conforme a la invención; los tests con otros aditivos no son conforme a la invención.

20 La concentración de aditivos, el tiempo de termodifusión, y la morfología del coque resultante como se determina a partir de micrografías ópticas se indican en las Tablas 1-7 siguientes. A fines de comparación, se utilizaron muestras de control de aceite residual sin aditivo alguno.

**TABLA 1**  
**EFFECTO DE LOS AGENTES ADITIVOS METÁLICOS SOBRE LA MORFOLOGÍA DEL**  
**COQUE MCR EN UN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO FORMADOR DE COQUE EN ESPONJA**

Aditivo	Concentración (ppm en peso)	Termodifusión a 370°C (min)	Dominio MCR/ Tamaño del Dominio en Mosaico/Comentarios (µm)
Ninguno	0	30	5-30 - coque en esponja
Naftenato de vanadilo	1000	Ninguna	0,5-3 µm, mosaico muy fino a fino. Coque en granalla
Naftenato de vanadio	2500	30	0,5-1 µm mosaico muy fino - coque en granalla
Sulfuro de vanadio	2500	30	5-30 con 1-3 µm localizado donde existe VxSy
Naftenato de níquel	1000	ninguna	1-5 µm mosaico fino - coque en granalla
Naftenato de níquel	2500	Ninguna	0,5-3 µm, mosaico muy fino a fino. Coque en granalla
Naftenato de sodio	2500	Ninguna	0,5-4 µm mosaico muy fino a fino. Coque en granalla
Cloruro de hierro	2500	30	5-25 con 1-3 µm localizado donde existe sulfuro - ilustra el efecto de la heterogeneidad
Acetil-acetonato de hierro	10.000	30	0,5-3 µm, mosaico muy fino. Coque en granalla
Acetil-acetonato de vanadilo	10.000	30	< 0,5 µm, mosaico ultrafino. Coque en granalla
Acetilacetato de vanadilo	1.000	30	0,5-2 µm, mosaico muy fino. Coque en granalla
Acetilacetato de níquel	10.000	30	0,5-2 µm, mosaico muy fino. Coque en granalla
Acetil-acetonato de níquel	1.000	30	1-4 µm, mosaico fino/medio. Coque en granalla
Mezcla de acetil-acetonatos de níquel y vanadilo	5.000 ppm Ni 5.000 ppm V	30	< 0,5-0,7 µm, mosaico ultrafino. Coque en granalla
Mezcla de acetil-acetonatos de hierro y vanadilo	5.000 ppm Fe 5.000 ppm V	30	< 0,5-1 µm, mosaico muy fino. Coque en granalla
Mezcla de acetil-acetonatos de hierro y níquel	5.000 ppm Fe 5.000 ppm Ni	30	0,5-3 µm, mosaico fino. Coque en granalla



**TABLA 2**  
**EFEECTO DE AGENTES ADITIVOS METÁLICOS SOBRE LA MORFOLOGÍA DEL**  
**COQUE MCR EN UN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO FORMADOR DE COQUE EN ESPONJA**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
Aditivos solubles en aceite					
100-1	Ninguno	--	14,43, 15,45, 14,40, 14,50	Dominios de flujo (10-35 $\mu\text{m}$ ) & mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
113-11	Naftenato de vanadilo	2500	13,46	Mosaico extrafino (0,5-1,5 $\mu\text{m}$ )	Granalla
113-1	Naftenato de vanadilo	1000	14,22	Mosaico muy fino (0,5-2 $\mu\text{m}$ )	Granalla
121-3	Naftenato de vanadilo	500	15,31	Mosaico muy fino (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Granalla
126-4	Naftenato de vanadilo	300	15,38	Mosaico fino/medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Granalla
113-14	Naftenato de sodio	2500	12,50	Mosaico muy fino (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Granalla
113-4	Naftenato de sodio	1000	12,20	Mosaico fino/medio (1-4 $\mu\text{m}$ )	Granalla
121-4	Naftenato de sodio	500	13,17	Mosaico fino/medio (1,5-6 $\mu\text{m}$ )	Granalla
125-5	Naftenato de sodio	300	14,29	Mosaico medio/grueso (2-10 $\mu\text{m}$ )	Granalla
113-13	Naftenato de níquel	2500	14,36	Mosaico muy fino (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Granalla
113-3	Naftenato de níquel	1000	13,71	Mosaico fino/medio (1-4 $\mu\text{m}$ )	Granalla

TABLA 2 (CONTINUACIÓN)

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico (µm)	Tipo de Coque
127-3	Cresilato de sodio	1000	13,37	Mosaico fino/medio (1-4 µm)	Granalla
127-2	Cresilato de sodio	500	12,68	Mosaico de grano grueso/dominios (3-15 µm) con regiones localizadas de 0,5-4 µm.	Transición
131-5	Cresilato de sodio sobre formador de coque de transición Canadian Pesado <sup>3</sup>	430 <sup>2</sup>	19,90	Mosaico fino (0,5-3 µm)	Granalla
118-6	Acetil-acetonato de vanadilo <sup>2</sup>	3000	18,05	-	Granalla
142-2	Acetil-acetonato de vanadilo <sup>2</sup>	1000	16,90	Mosaico muy fino (0,5-2,5 µm)	Granalla
142-1	Acetil-acetonato níquel <sup>2</sup>	1000	16,51	Mosaico muy fino/fino (0,5-4 µm)	Granalla
118-13	Vanadilo-tetrafenilporfina	1000	17,05	Mosaico extrafino (< 0,5-1 µm)	Granalla
118-10	Níquel-tetrafenilporfina	1000	17,93	Mosaico muy fino (0,5-3 µm)	granalla

(1) Los aditivos naftenato, disueltos en 3-5 mL de tolueno se añadieron lentamente al aceite residual de vacío en agitación a 100-125°C. La agitación se continuó durante 30 min y el disolvente en tolueno se evaporó en corriente de nitrógeno hasta el peso de tara de aceite residual más aditivo. (2) Los acac's se solubilizaron en THF y se añadieron al aceite residual de vacío a 40°C. El THF se separó a vacío a 40-60°C. (3) Suplementado con 250 ppm de V y 106 ppm de Ni existentes naturalmente en este aceite residual.

**TABLA 3**  
**EFEECTO DE AGENTES ADITIVOS METÁLICOS SOBRE LA MORFOLOGÍA DEL**  
**COQUE MCR EN UN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO FORMADOR DE COQUE EN ESPONJA**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
Mezclador como solución acuosa					
136-1	Cloruro de Sodio	1000	14,1	Dominios de flujo (10-20 $\mu\text{m}$ ) con áreas aisladas de mosaico fino/medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Esponja
136-2	Sulfato de Sodio	1000	15,7	Dominios de flujo (10-20 $\mu\text{m}$ ) con áreas aisladas de mosaico fino/medio (1-4 $\mu\text{m}$ )	Transición
136-3	Sulfuro de Sodio	1000	15,2	Mosaico fino/medio (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	fino/medio
136-4	Acetato de Sodio	1000	13,4	Mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Granalla
136-5	Cloruro Férrico	1000	13,0	Dominios de flujo (10-20 $\mu\text{m}$ ) con áreas aisladas de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición
136-6	Cloruro de Cinc	1000	14,1	Dominios de flujo (10-20 $\mu\text{m}$ ) con áreas aisladas de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Esponja/algo de transición
136-7	Hidróxido de Sodio	1000	14,4	Mosaico Fino/Medio (0,5-4 $\mu\text{m}$ )	Granalla
136-9	Hidróxido de Potasio	1000	13,6	Mosaico Muy Fino (0,5-2,5 $\mu\text{m}$ )	Granalla
136-10	Hidróxido de Litio	1000	12,6	Mosaico Fino/Medio (0,5-5 $\mu\text{m}$ ) con regiones extensas de mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Transición

La cantidad requerida de agente aditivo disuelta en 20 ml de agua a 80°C se añadió lentamente al aceite residual de vacío en un mezclador a 100-125°C. La mixtura se mezcló hasta homogeneidad. El agua se evaporó en corriente de nitrógeno mientras se elevaba la temperatura de la mezcla hasta 150°C.

**TABLA 4**  
**EFFECTO DE AGENTES ADITIVOS METÁLICOS SOBRE LA MORFOLOGÍA DEL**  
**COQUE MCR EN UN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO FORMADOR DE COQUE EN ESPONJA**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
Mezclador como Suspensión espesa <sup>1</sup>					
137-1	Pentóxido de Vanadio	1000	14,2	Dominios de Flujo (10-20 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano medio/grueso (3-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
137-2	Finos de FLEXICOKER	1000 -V	20,3	Mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ ) con áreas de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición
137-5	Poivo de Estaño	1000	13,8	Dominios de Flujo (10-25 $\mu\text{m}$ ) con mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
137-6	Poivo de Cinc	1000	16,1	Dominios (10-25 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ ). Áreas aisladas de mosaico de grano Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Esponja/transición
140-10	Hidróxido de Cesio	1000	14,3	Mosaico de grano medio/grueso (2-10 $\mu\text{m}$ ); ~ 1/3 equivalentes molares de Na.	Granalla
142-14	Hidróxido de Cesio	3400	15,3	Mosaico muy fino (0,5-2 $\mu\text{m}$ )	
140-8	Oxalato Férrico hidratado	1000	15,0	Dominios de flujo (10-30 $\mu\text{m}$ ) y áreas aisladas de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición
140-5	Acetato Férrico	1000	13,5	Dominios de flujo (10-30 $\mu\text{m}$ ) y áreas aisladas de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición

**TABLA 4 (CONTINUACIÓN)**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
140-6	Acetato de Cinc	1000	13,9	Dominios de Flujo (10-35 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
140-9	Oxalato de Cinc	1000	15,5	Dominios de Flujo (10-35 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
140-7	Naftenato de Hierro	1000	14,1	Mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ ) y algo de mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Granalla

(1) Mezclado como una suspensión espesa a 150°C sin disolvente.

**TABLA 5**  
**EFEECTO DE AGENTES ADITIVOS METÁLICOS SOBRE LA MORFOLOGÍA DEL**  
**COQUE MCR EN UN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO FORMADOR DE COQUE EN ESPONJA**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso de M)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
142-3	Acetil-acetonato de Fe	1000	14,8	Mosaico muy fino (1-5 $\mu\text{m}$ ), algo de mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Transición
114-2	Acetil-acetonato de Fe	1000	15,4	Mosaico muy fino (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Granalla
122-2	Acetil-acetonato de Ni + Acetil-acetonato de Fe	500 + 500	15,6	Mosaico muy fino (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Granalla
122-1	Acetil-acetonato de V + Acetil-acetonato de Fe	500 + 500	15,1	Mosaico muy fino (< 0,5-1 $\mu\text{m}$ )	Granalla
121-1	Naftenato de calcio	1000	14,6	Dominios de Flujo (10-25 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
121-2	Naftenato de calcio	2500	14,1	Dominios de Flujo (10-15 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja/ Transición
150-2	Acetil-acetonato de calcio	5000	14,6	Dominios pequeños (10-15 $\mu\text{m}$ ) y mosaico de grano medio/grueso (2-10 $\mu\text{m}$ )	Transición
125-12	Acetato de calcio	5000	15,6	Mosaico de grano grueso/dominios pequeños (5-15 $\mu\text{m}$ ) con dominios finos localizados abundantes (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Transición
125-13	Acetato de calcio	1000	14,6	Mosaico de grano grueso/dominios pequeños (5-15 $\mu\text{m}$ ) con mosaico de grano fino/medio menor localizado (1-4 $\mu\text{m}$ )	Esponja

TABLA 5 (CONTINUACIÓN)

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso de M)	MCR (% en peso)	Microscopia sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
144-8	Sulfonato de sodio	500	14,4	Dominios de Flujo (10-25 $\mu\text{m}$ ) y áreas aisladas de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición
144-9	Sulfonato de calcio	500	16,3	Dominios de mosaico de grano grueso (5-15 $\mu\text{m}$ ) y áreas abundantes de mosaico Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición
146-1	Hidrosulfuro de sodio	1000	23,4	Mosaico de grano medio/grueso (2-10 $\mu\text{m}$ )	Granalla
146-2	Borato de sodio	1000	14,9	Dominios de flujo (10-30 $\mu\text{m}$ ) y áreas de mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
146-3	Borato de potasio	1000	13,0	Dominios de flujo (10-30 $\mu\text{m}$ ) y áreas de mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
146-4	Sulfato férrico	1000	14,7	Dominios de flujo (10-30 $\mu\text{m}$ ) y áreas de mosaico de grano grueso (5-10 $\mu\text{m}$ )	Esponja
146-5	Acetato férrico	1000	14,5	Dominios pequeños (10-20 $\mu\text{m}$ ) y áreas de mosaico de grano medio/grueso (2-10 $\mu\text{m}$ )	
146-12	Naftenato de Cinc	1000	13,24	Dominios/mosaico de grano grueso (10-15 $\mu\text{m}$ ) y áreas aisladas de mosaico de grano Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Esponja
144-11	Porfirina de Mn	1000	15,2	Mosaico de grano medio/grueso (2-10 $\mu\text{m}$ ) y áreas de mosaico de grano Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición/Granalla
144-10	Porfina – SIN METALES	3000	14,6	Dominios de mosaico de grano grueso (5-20 $\mu\text{m}$ ) y áreas de mosaico de grano Fino/Medio (1-5 $\mu\text{m}$ )	Transición

Los acac's se solubilizaron en THF y se añadieron al aceite residual de vacío a 40°C. El THF se eliminó a vacío a 40-60°C.

Las sales de calcio se disolvieron en agua y se mezclaron en el aceite residual a 100-125°C.

**TABLA 6**  
**EFFECTO DE LOS AGENTES ADITIVOS METÁLICOS SOBRE LA MORFOLOGÍA DEL**  
**COQUE MCR EN UN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO FORMADOR DE COQUE DE TRANSICIÓN**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de Coque
144-13	Canadian pesado		16,0		
142-8	Hidróxido de sodio	250	19,8	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-4 $\mu\text{m}$ )	Granalla
142-5	Cresilato de sodio	250	19,4	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-6 $\mu\text{m}$ )	Granalla
142-13	Sulfonato de sodio	250	16,7	Mosaico de grano Fino/Medio (1-7 $\mu\text{m}$ )	Granalla
142-9	Hidróxido de potasio	250	20,5	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-6 $\mu\text{m}$ )	Granalla
142-6	Cresilato de potasio	250	16,5	Mosaico de grano Fino/Medio (1-7 $\mu\text{m}$ )	Granalla
142-10	Hidróxido de calcio	250	20,6	Mosaico de grano Fino/Medio (1-7 $\mu\text{m}$ )	Granalla
142-12	Sulfonato de calcio	250	19,8	Mosaico de grano medio/grueso (2-9 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-1	Hidróxido de sodio	500	21,4	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-3 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-2	Cresilato de sodio	500	19,9	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-5 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-3	Sulfonato de sodio	500	17,6	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-6 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-4	Hidróxido de potasio	500	19,3	Mosaico de grano fino/medio/grueso (1-10 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-5	Cresilato de potasio	500	20,8	Mosaico de grano Fino/Medio (1-6 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-6	Hidróxido de calcio	500	20,8	Mosaico de grano Fino/Medio (1-6 $\mu\text{m}$ )	Granalla
144-7	Sulfonato de calcio	500	19,3	Mosaico de grano Fino/Medio (1-7 $\mu\text{m}$ )	Granalla

Se disuelve en agua, se calienta a 80°C y se mezcla en aceite residual a 100-125°C en un mezclador.



**TABLA 7**  
**DIVERSOS**

Muestra No.	Aditivo	Aditivo (ppm en peso)	MCR (% en peso)	Microscopía sobre el coque MCR: Dominio/Tamaño de Mosaico (µm)	Tipo de Coque
140-1	75% Maya: 25% CHAD		22,4	Mosaico de grano Fino/Medio (1-7 µm)	Granalla
142-2	CHAD + acetato de sodio	1000	13,6	Mosaico de grano Fino/Medio (1-6 µm)	Coque en Granalla
142-3	CHAD + nftenato de hierro	1000	11,3	Mosaico de grano Fino/Medio (1-7 µm)	Coque en Granalla
146-6	Canadian Pesado + acetato de sodio	250	21,4	Mosaico de grano Fino/Medio (0,5-5 µm)	Granalla
146-7	Canadian Pesado + acetato de potasio	250	18,2	Mosaico de grano Medio/Gruoso (1-8 µm)	Granalla
146-8	Mar Abierto Marlím	--	18,2	Dominios de flujo(10-60 µm)	Esponja
146-9	Mar Abierto Marlím + NaOH	500	17,5	Dominio/grano grueso (5-20 µm) y áreas aisladas de mosaico de grano Fino/Medio (1-5 µm)	Transición
146-10	Mar Abierto Marlím + NaOH	1000	17,9	Mosaico de grano Medio/Gruoso (1-8 µm) y áreas aisladas de mosaico de grano Fino/Medio (0,5-3 µm)	Granalla

\* NHI = insolubles en n-heptano (asfaltenos)

La alimentación Canadian Pesado utilizada en los ejemplos de esta memoria contenía 250 ppm en peso V, 106 ppm en peso Ni, 28 ppm en peso Na, y 25 ppm en peso Fe.

La alimentación Maya contenía 746 ppm en peso V, 121 ppm en peso Ni, 18 ppm en peso Na, y 11 ppm en peso Fe.

5 La alimentación Mar Abierto Marlim contenía 68 ppm en peso V, 63 ppm en peso Ni, 32 ppm en peso Na, y 25 ppm en peso Fe.

La alimentación Chad contenía 0,7 ppm en peso V, 26 ppm en peso Na, 31 ppm en peso Ni, y 280 ppm en peso Fe.

**TABLA 8**

**EFFECTO DE LOS ADITIVOS SUSTANCIALMENTE EXENTOS DE METALES SOBRE UN RESIDUO DE VACÍO FORMADOR DE COQUE EN ESPONJA**

Aditivo	Concentración (ppm en peso)	Termodifusión a 370°C (min)	Dominio MCR/Tamaño de Dominio en Mosaico/Comentarios (µm)
Ninguno	0	30	5-30 - Coque en esponja
Azufre	10.000	100	3-12 con regiones ocasionales de 1-3 µm. Ilustra la capacidad para formar coque en granalla y el efecto de la dispersión heterogénea del aditivo
Azufre	20.000	30	Mosaico de grano Medio/Grueso (3-12 µm) y agrupaciones localizadas abundantes de 1-3 µm)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.500	30	5-25 con algunas regiones de 1-4 µm
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.500	30	Dominios pequeños (10-15 µm) y dominios de grano Medio/Grueso (3-10 µm)
Sílice de combustión	2.500	30	Ilustra el efecto de la dispersión heterogénea del aditivo

10

En estos ejemplos se utilizó microscopía de luz polarizante para comparar y contrastar las estructuras de muestras de coque crudo (es decir, coque no calcinado).

15 En la escala macroscópica, es decir, en una escala que es inmediatamente manifiesta a simple vista, los coques crudos de petróleo en esponja y en granalla son muy diferentes; la esponja tiene un aspecto poroso y esponjoso, y el coque en granalla tiene un aspecto de agrupaciones esféricas. Sin embargo, bajo aumento con un microscopio óptico, o microscopio óptico de luz polarizada, pueden observarse diferencias adicionales entre diferentes muestras de coque crudo, y éstas son dependientes del grado de aumento.

20 Por ejemplo, utilizando un microscopio de luz polarizada, a baja resolución en la que son apreciables los rasgos de 10 micrómetros, el coque en esponja parece bastante anisótropo, el centro de una esfera típica de coque en granalla parece mucho menos anisótropo, y la superficie de una esfera de coque en granalla parece moderadamente anisótropa.

25 A resoluciones mayores, v.g., en las que son apreciables características de 0,5 micrómetros (lo que está cerca del límite de resolución de la microscopía óptica), una muestra de coque crudo en esponja parece todavía muy anisótropa. A esta resolución, se revela ahora que el centro de una esfera de coque en granalla posee cierta anisotropía, pero la anisotropía es mucho menor que cuando se observa en la muestra de coque en esponja.

Debería indicarse que la anisotropía óptica expuesta en esta memoria no es la misma que la "anisotropía térmica", término conocido por los expertos en la técnica de la coquización. La anisotropía térmica se refiere a las propiedades térmicas a granel del coque tales como el coeficiente de expansión térmica, que se mide típicamente en coques que han sido calcinados, y convertidos en electrodos.

30 Se realizaron tests de residuo de microcarbono (MCR) sobre las alimentaciones anteriores para generar coques a evaluar por microscopía óptica. Las técnicas MCR se describen en J.B. Green, et al., *Energy Fuels*, 1992, 6, 836-844. Lo que sigue es el procedimiento utilizado para los tests MCR:

## ES 2 543 404 T3

Perfil de Calentamiento	Tiempo (min)	Flujo de N <sub>2</sub> (cc/min)
Calentar desde la temperatura ambiente hasta 100°C	10	66
Calentar desde 100°C a 300°C y luego hasta 500°C	30	66/19,5
Mantener a 500°C	15	19,5
Enfriar a la temperatura ambiente	40	19,5

La Figura 1 es una fotomicrografía de luz polarizada cruzada que muestra la microestructura del coque resultante de una alimentación de aceite residual sin tratar. El área de observación para ambas es 170 micrómetros por 136 micrómetros. El residuo sin tratar dio como resultado un coque con una microestructura que no correspondía a dominios finos discretos. Los dominios eran dominios de flujo relativamente grandes (10-35 µm). Esto indica que se producirá coque en esponja en el tambor de coquización de un coquizador retardado. La microestructura de la Figura 2, en la cual la muestra de residuo de vacío se trató con 2500 ppm de vanadio como naftenato de vanadilo soluble, muestra una reducción espectacular en el tamaño del dominio de flujo hasta dominios finos discretos relativamente finos (0,5-1 µm) indicativos de que se producirá coque fluido en granalla en el tambor de coquización de un coquizador retardado.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de coquización retardada que comprende:
- 5 a) calentar un aceite residual de petróleo en una primera zona de calentamiento, a una temperatura inferior a las temperaturas de coquización pero a una temperatura a la cual el aceite residual se convierte en un líquido bombeable;
- b) conducir dicho aceite residual caliente a una segunda zona de calentamiento en la cual se calienta el mismo a temperaturas de coquización;
- 10 c) conducir dicho aceite residual caliente desde dicha segunda zona de calentamiento a una zona de coquización en la cual se recogen por cabeza los productos vaporizados y se forma un producto coque;
- 15 d) introducir en dicho aceite residual de 100 a 100.000 partes por millón en peso basadas en el peso total del metal en el aditivo y la alimentación de al menos un aditivo que contiene metales que es eficaz para la formación de coque sustancialmente fluido, en donde dicho aditivo que contiene metales se introduce en dicho aceite residual en un punto situado aguas arriba de la segunda zona de calentamiento, aguas arriba de dicha zona de coquización, o en ambos puntos, en donde el aditivo que contiene metales se selecciona de acetilacetatos metálicos en los cuales el metal se selecciona de vanadio y/o níquel.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material de alimentación de residuo es aceite residual de vacío.
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde al menos una porción del aditivo es soluble en el material de alimentación.
- 20 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente añadir un cáustico a la alimentación de aceite residual.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el coque producido es sustancialmente coque en granalla.

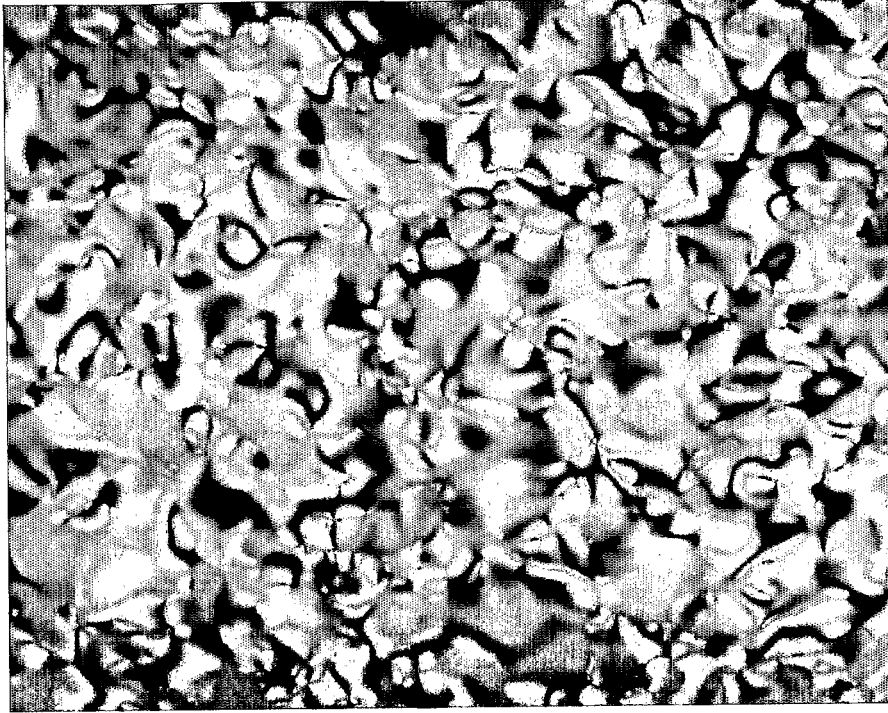


FIGURA 1

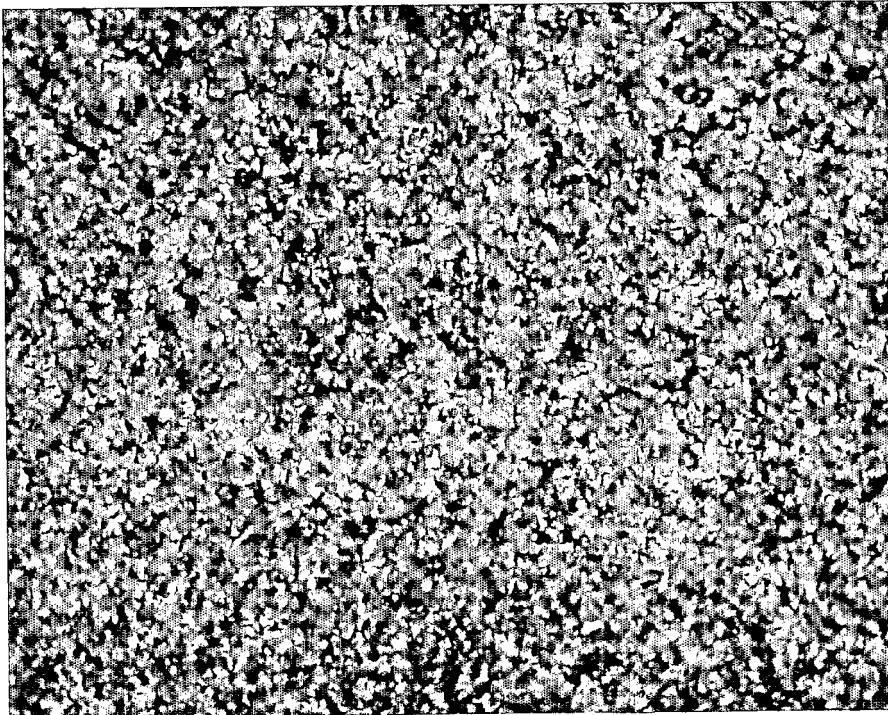


FIGURA 2

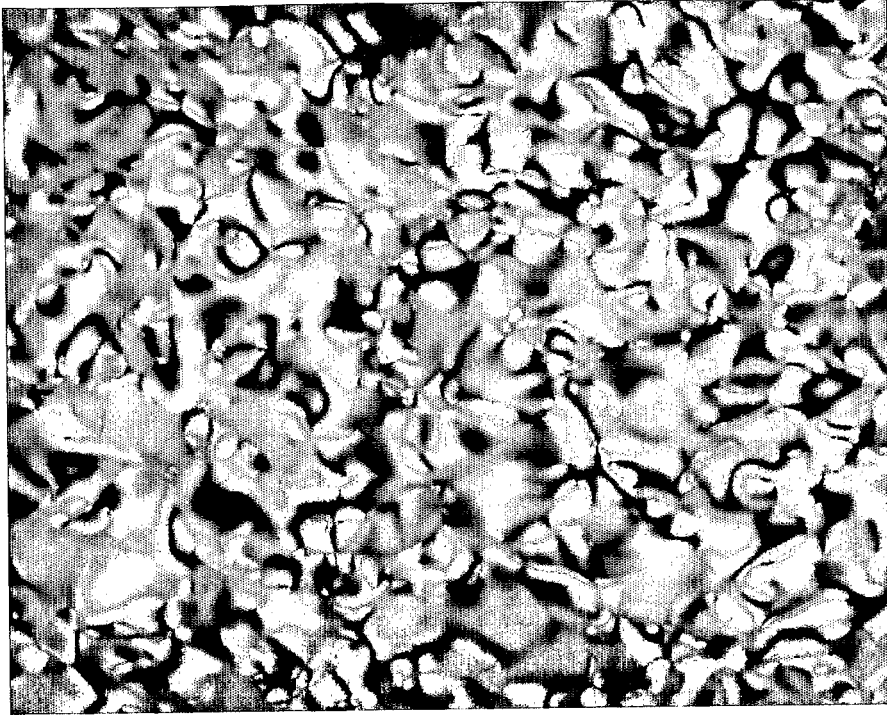


FIGURA 1

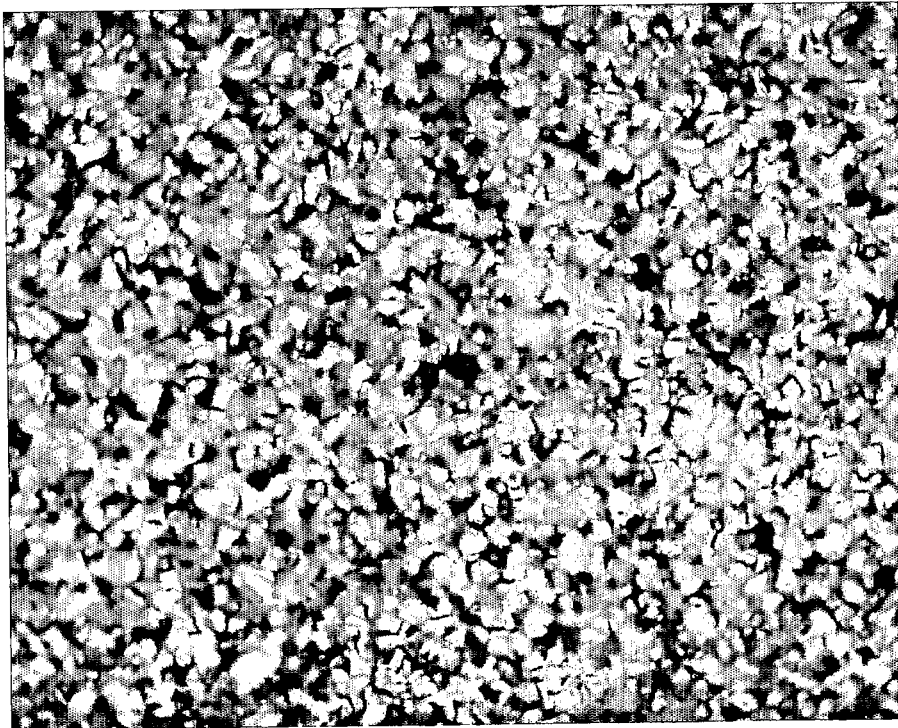


FIGURA 3

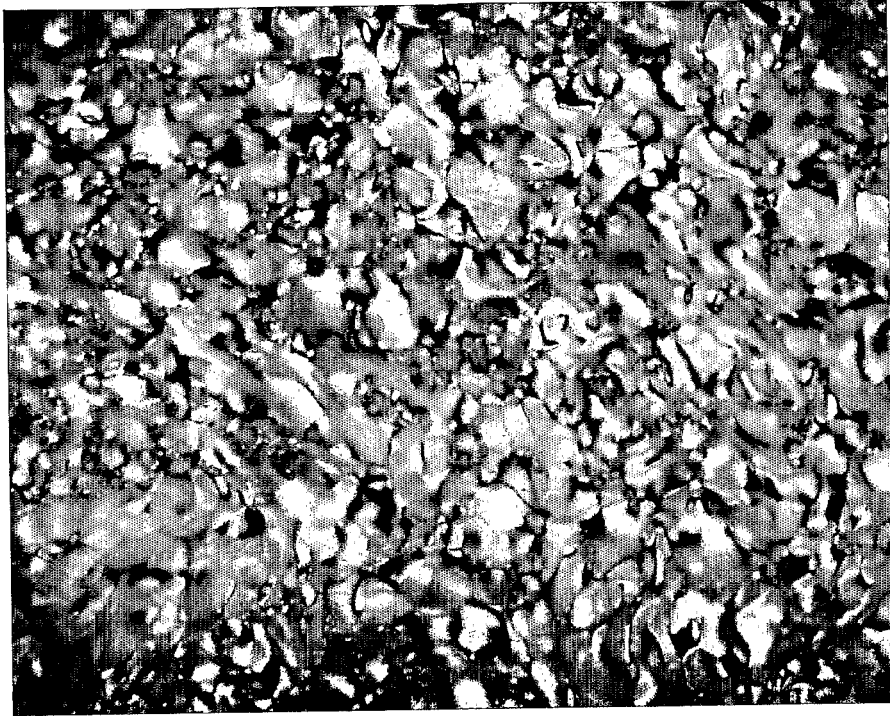


FIGURA 4

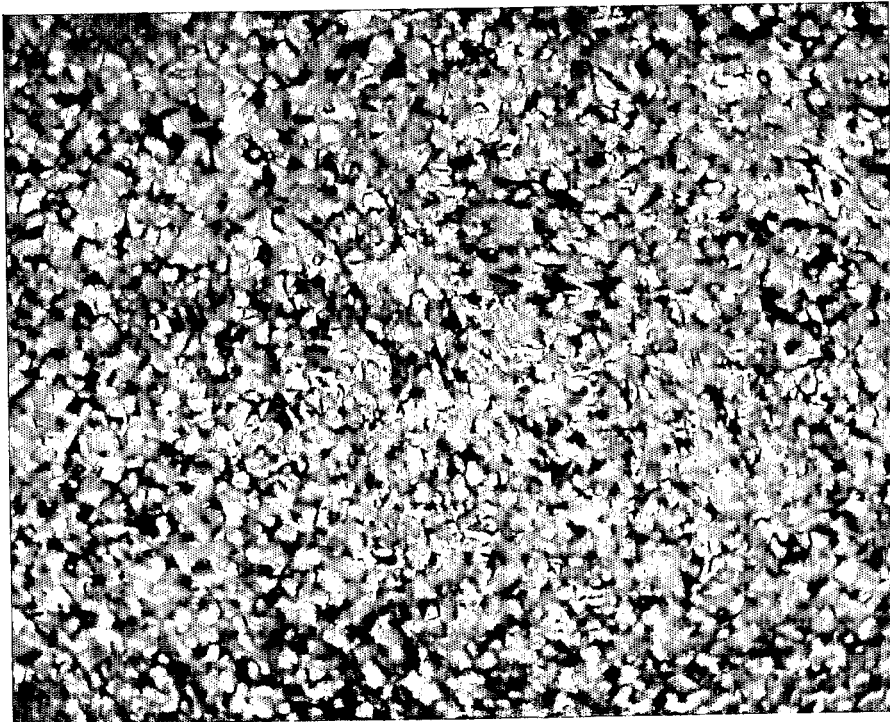


FIGURA 5

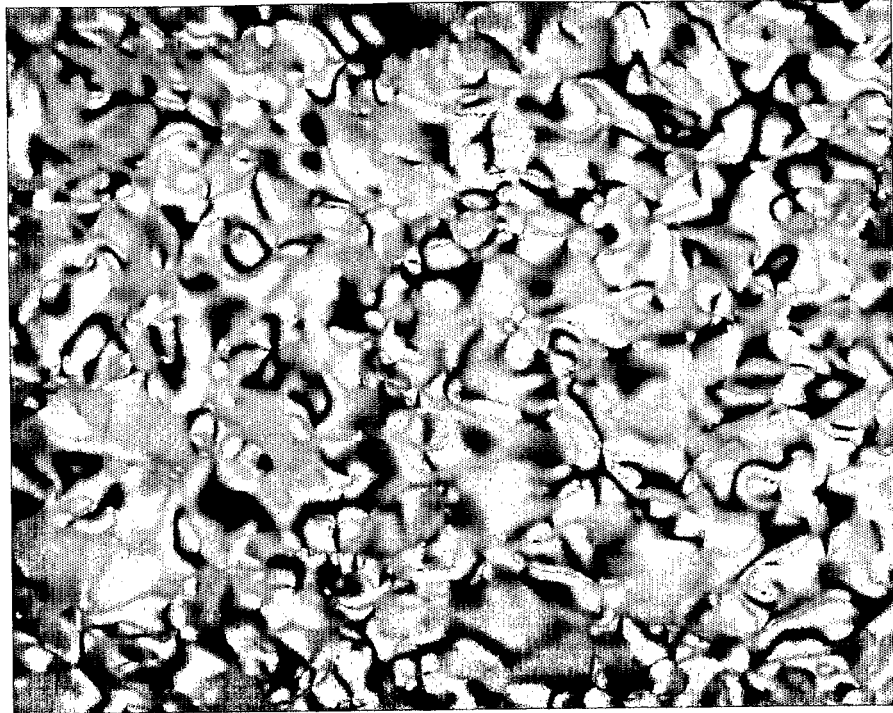


FIGURA 1

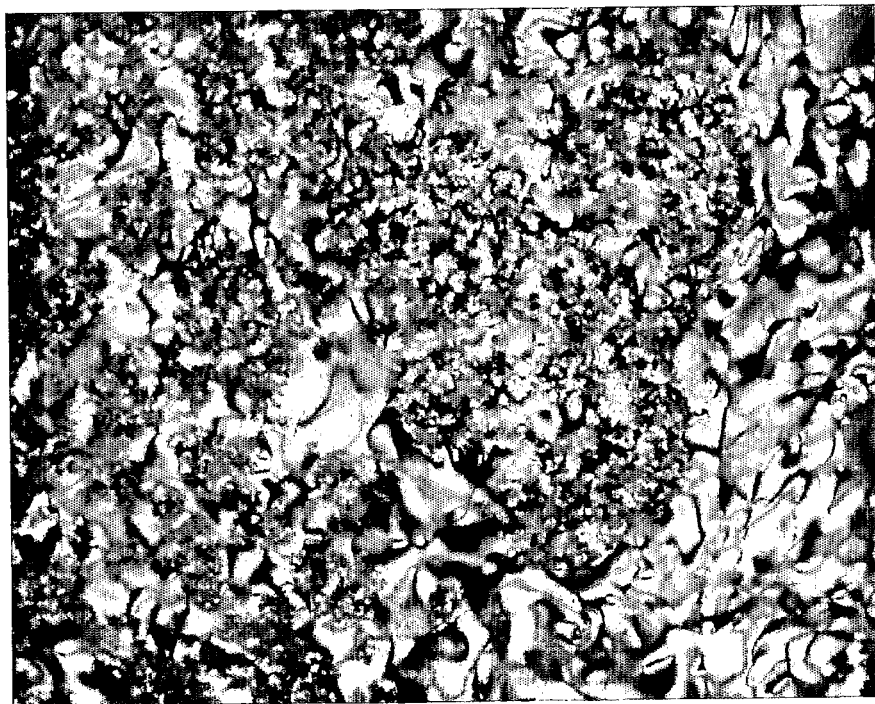


FIGURA 6



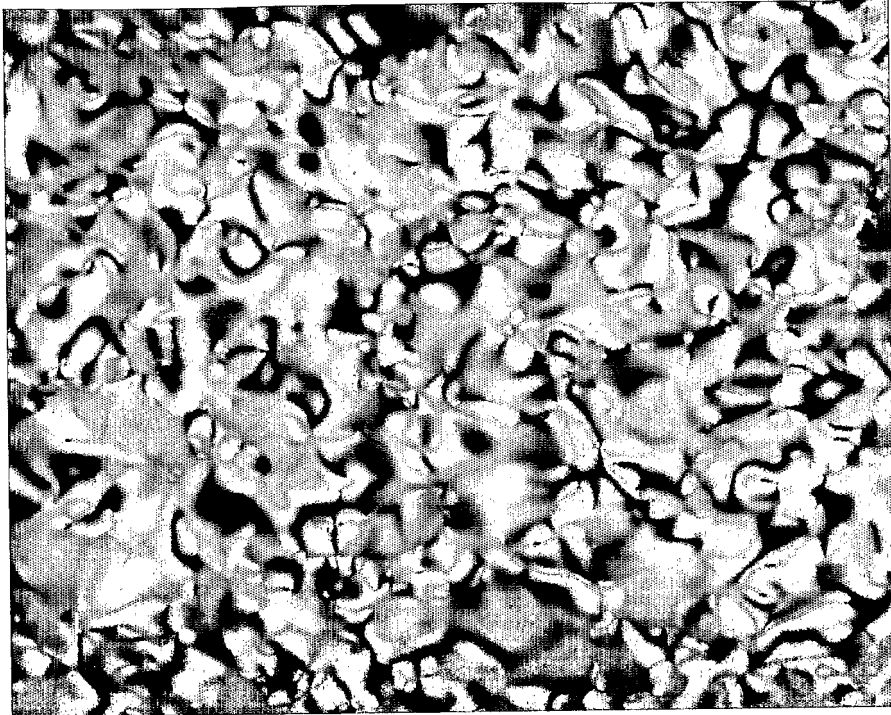


FIGURA 1

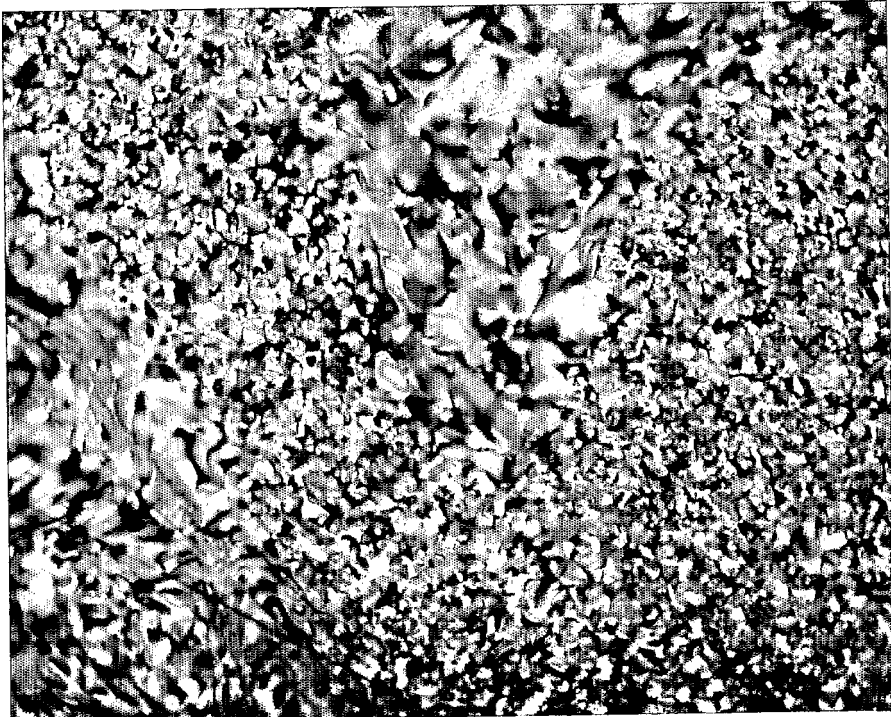


FIGURA 7

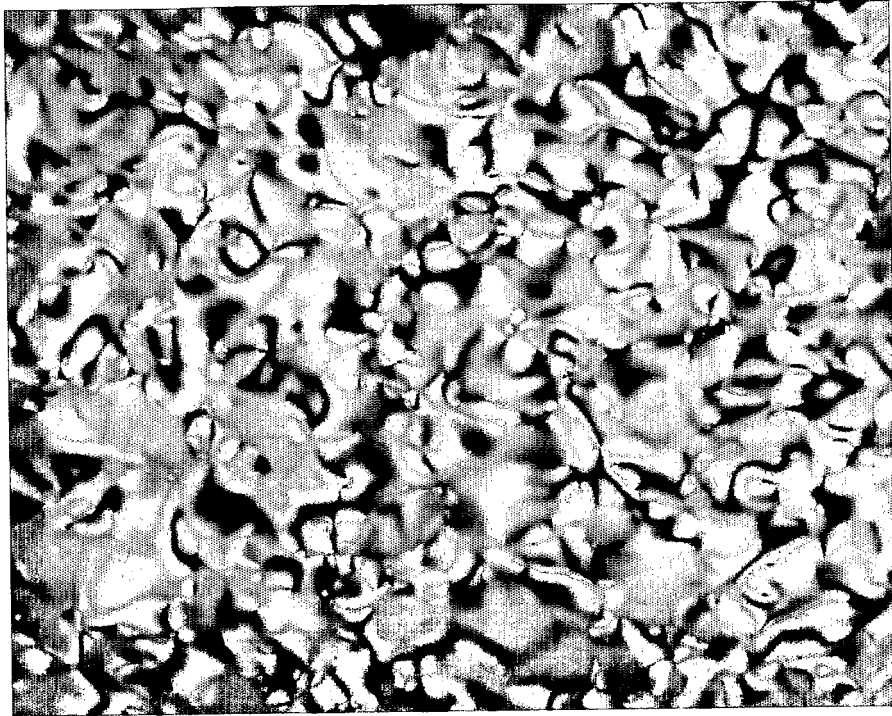


FIGURA 1

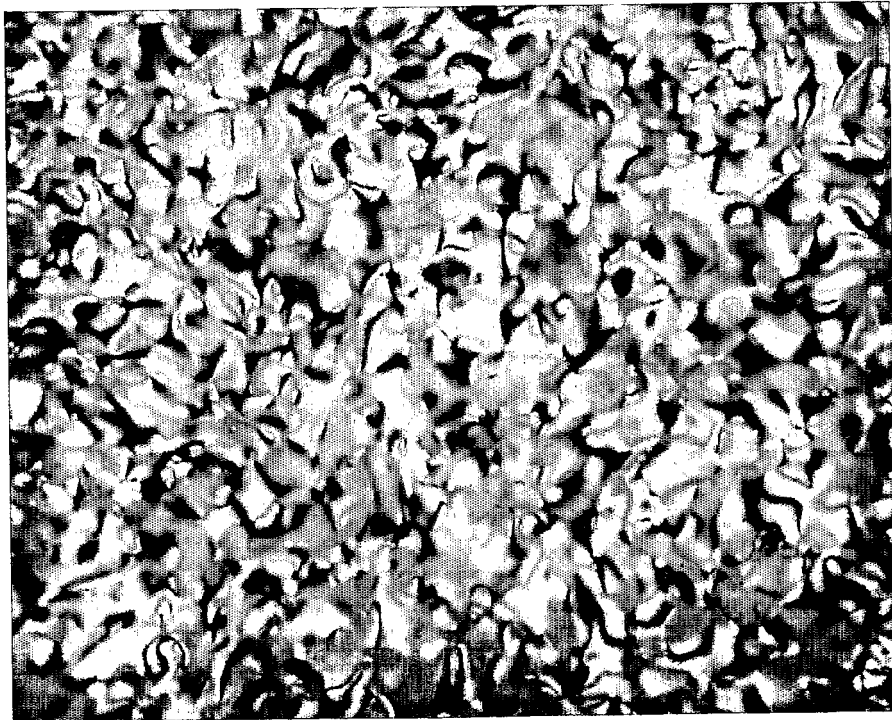


FIGURA 8