(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 548 722**

(51) Int. CI.:

C10B 55/00 (2006.01)
C10B 57/06 (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2005 E 05747923 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1751251**

(54) Título: **Procedimiento de coquificación retardada para producir un coque libremente fluyente mediante el uso de unos aditivos poliméricos**

(30) Prioridad:

14.05.2004 US 846034
14.05.2004 WO PCT/US2004/015319

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2015

(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:

VARADARAJ, RAMESH;
SISKIN, MICHAEL y
BROWN, LEO D.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Procedimiento de coquificación retardada para producir un coque libremente fluyente mediante el uso de unos aditivos poliméricos

CAMPO DEL INVENTO

El presente invento se refiere a un procedimiento de coquificación retardada para producir un coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente. Una materia prima para un coquificador, tal como un residuo de vacío, es calentada en una zona de calentamiento a unas temperaturas de coquificación y luego es conducida a una zona de coquificación en la que unos materiales volátiles se recogen por la parte superior y se forma un coque. Un apropiado aditivo polimérico es añadido a la materia prima de alimentación, antes de que él sea calentado en la zona de calentamiento, antes de él sea conducido a la zona de coquificación, o ambas cosas, para aumentar la formación de un coque esférico libremente fluyente.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Una coquificación retardada implica la descomposición térmica de unos residuos de petróleo (denominados en inglés resids) para producir un gas, unas corrientes líquidas de diversos intervalos de ebullición y un coque. La coquificación retardada de unos residuos de petróleo procedentes de unos aceites crudos pesados, y agrios pesados (con un alto contenido de azufre) se lleva a cabo principalmente como un medio para disponer de estas materias primas de alimentación de bajo valor mediante la conversión de una parte del residuo de petróleo en unos productos líquidos y gaseosos más valiosos. Aunque se cree generalmente que el coque resultante es un producto secundario de bajo valor, él puede tener un cierto valor, dependiendo de su calidad, como un combustible (coque de calidad para combustibles), o para electrodos destinados a la producción de aluminio (coque de calidad para ánodos), etc.

En el procedimiento de coquificación retardada, la materia prima de alimentación es calentada rápidamente en un calentador por combustión o en un horno tubular. Luego la materia prima de alimentación calentada se hace pasar a un tambor de coquificación que se mantiene en unas condiciones bajo las cuales se produce una coquificación, generalmente a unas temperaturas situadas por encima de 400ºC bajo unas presiones superiores a la atmosférica. La alimentación de residuo calentado en el tambor coquificador forma también unos componentes volátiles que son retirados por la parte superior y hechos pasar a un fraccionador, dejando tras de sí un coque. Cuando el tambor coquificador está lleno con coque, la alimentación calentada es cambiada a otro tambor y los vapores de hidrocarburos son purgados a partir del tambor coquificador con vapor de agua. Luego el tambor es sofocado con agua para disminuir la temperatura a menos de 300ºF (149ºC) después de lo cual se achica el agua. Cuando están completas las etapas de enfriamiento y achicado, el tambor es abierto y el coque es retirado después de una perforación y/o un corte usando chorros de agua a alta velocidad.

Un orificio se perfora típicamente a través del centro del lecho de coque usando unos chorros de agua a alta presión procedentes de unas toberas que están situadas en una herramienta de perforación. Unas toberas orientadas horizontalmente en la cabeza de una herramienta de corte cortan luego el coque llevándolo fuera del tambor. La etapa de retirada del coque aumenta considerablemente el tiempo de paso y el coste del proceso global. Por lo tanto, sería deseable ser capaz de producir un coque libremente fluyente, en un tambor coquificador, que no requiera el gasto y e l tiempo que se asocian con la retirada convencional del coque.

El documento de patente de los EE.UU. US-A-4.612.109 describe un procedimiento de coquificación retardada en donde a la materia prima de alimentación se le añade una composición antiespumante que comprende un poliol.
El documento de solicitud de patente internacional WO-A-2004/104139 describe un procedimiento de coquificación retardada para producir un coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente, por adición de un aditivo que contiene metales o que está exento de metales a la materia prima de alimentación.

Incluso aunque puede parecer que el tambor coquificador ha sido completamente enfriado, algunas zonas del tambor no se enfrían por completo. Este fenómeno, citado algunas veces como el de un “tambor caliente” puede ser el resultado de que está presente en el tambor una combinación de morfologías del coque, que puede contener una combinación de más de un tipo de productos de coque sólidos, esto es un coque acicular, un coque esponjoso y un coque esférico. Puesto que un coque esférico no aglomerado puede enfriarse con más rapidez que otras morfologías del coque, tal como unas grandes masas de coque esférico o un coque esponjoso, sería deseable producir un coque que predominantemente sea sustancialmente capaz de fluir libremente, preferiblemente un coque esférico, en un coquificador retardado, con el fin de evitar o reducir al mínimo el fenómeno de “tambores calientes”.

SUMARIO DEL INVENTO

En una forma de realización, se proporciona un procedimiento de coquificación retardada que comprende:

(a) calentar una alimentación de residuo de petróleo en una primera zona de calentamiento, a una temperatura que está por debajo de las temperaturas de coquificación, pero a una temperatura en la que el residuo de petróleo es un líquido bombeable;

(b) conducir dicho residuo de petróleo calentado a una segunda zona de calentamiento, en la que él es calentado a unas temperaturas de coquificación;

(c) conducir dicho residuo calentado desde dicha segunda zona de calentamiento hasta una zona de coquificación, en la que unos productos en forma de vapor se recogen por la parte superior y se forma un producto de coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente;

(d) introducir en dicho residuo de 300 a 3.000 wppm (partes por millón en peso) de por lo menos un aditivo polimérico que se selecciona entre un poli(oxietileno), un poli(oxipropileno), un copolímero de poli(oxietileno)-poli(oxipropileno), un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxietilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxipropilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de unos poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) alcoholes y unas mezclas de los mismos, y que tiene un peso molecular de 1.000 a 30.000, en una cantidad que es eficaz para la formación de un coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente, en donde dicho aditivo polimérico es introducido en dicho residuo en un lugar situado corriente arriba de la segunda zona de calentamiento, entre dicha segunda zona de calentamiento y dicha zona de coquificación, o en ambas zonas.

La zona de coquificación es un tambor coquificador retardado, y se forma un producto de coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente.

En otra forma de realización, se proporciona un procedimiento de coquificación retardada que comprende:

(a) poner en contacto un residuo de petróleo de vacío con una cantidad eficaz de por lo menos un aditivo polimérico a una temperatura de 70ºC a 370ºC durante un período de tiempo que es suficiente para dispersar el aditivo una manera sustancialmente uniforme dentro de la alimentación;

(b) calentar el residuo de petróleo de vacío que se ha puesto en contacto a una temperatura que es eficaz para coquificar a dicha alimentación;

(c) cargar dicho residuo de vacío calentado en una zona de coquificación a una presión de 15 a 80 psig (de 103,42 a 551,58 kPag) durante un intervalo de tiempo eficaz para permitir que se forme un lecho de coque caliente, del que por lo menos una parte es un coque esférico libremente fluyente; y

(d) sofocar con agua por lo menos una parte del lecho de coque caliente.

El aditivo polimérico se selecciona entre el conjunto que consiste en un poli(oxietileno), un poli(oxipropileno), un copolímero de poli(oxietileno)-poli(oxipropileno), un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxietilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxipropilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de unos poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) alcoholes y unas mezclas de los mismos. El aditivo polimérico tiene un intervalo de pesos moleculares de 1.000 a 30.000, de manera preferible de 1.000 a 10.000. Los copolímeros son preferiblemente unos copolímeros de bloques.

En otra forma de realización, se forma y retira desde la zona de codificación un producto de coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente. La zona de coquificación es un tambor coquificador retardado. El aditivo puede ser incorporado y combinado con la alimentación, o bien antes de que la alimentación sea introducida en la zona de calentamiento, que es un horno coquificador, o él se puede introducir dentro de la alimentación entre el horno coquificador y el tambor coquificador. Está también dentro del alcance del invento el recurso de que el aditivo sea introducido en la alimentación en ambos lugares. El mismo aditivo o varios aditivos se pueden añadir de manera independiente en cada lugar y se pueden añadir en cada lugar un(os) diferente(s) aditivo o (aditivos).

El uso de los términos “combinar” y “poner en contacto” se ha de entender en su sentido más amplio, es decir que en algunos casos pueden producirse unos cambios físicos y/o químicos en el aditivo y/o en la alimentación en el aditivo, en la alimentación o en ambos materiales cuando el aditivo está presente en la alimentación. En otras palabras, el invento no está restringido a los casos en donde el aditivo y/o la alimentación no experimentan ningún cambio químico y/o físico a continuación, o en el curso, de una puesta en contacto y/o de una combinación. Una “cantidad eficaz” de un aditivo es la cantidad de aditivo(s) que cuando se pone en contacto con la alimentación podría dar como resultado la formación de un coque esférico, que sustancialmente es libremente fluyente en la zona de coquificación.

Desde luego, la cantidad usada dependerá de la especie particular de aditivo que se use y de su forma química y física. La cantidad eficaz será típicamente menor para unas especies de aditivos que están en una forma física y química que conduce a una mejor dispersión en la alimentación, que para unas especies de aditivos que son más

difíciles de dispersar. Por lo tanto, son sumamente preferidos unos aditivos que son solubles por lo menos parcialmente en materiales orgánicos, más preferiblemente en la alimentación de residuos de petróleo.

Un dispersamiento uniforme del aditivo en la alimentación de residuos de petróleo es deseable para evitar la formación de zonas heterogéneas de morfologías del coque. Esto quiere decir que no se desean unos lugares en el tambor de coque en donde el coque sea sustancialmente fluyente libremente y otras zonas en donde el coque no sea sustancialmente libremente fluyente. El dispersamiento del aditivo se consigue por medio de cualquier técnica apropiada, de manera preferible por introducción de una corriente lateral del aditivo dentro de la alimentación en el lugar deseado. El aditivo puede ser añadido por solubilización del aditivo dentro de la alimentación de residuo de petróleo. La reducción de la viscosidad del residuo de petróleo antes de mezclarlo en el aditivo, p.ej. por un calentamiento, la adición de un disolvente, etc., facilitará la solubilización del aditivo dentro de la alimentación de residuo de petróleo. Una mezcladura con alta energía, o el uso de unos dispositivos mezcladores estáticos, se puede emplear para ayudar al dispersamiento del aditivo, especialmente de unos aditivos que tienen una solubilidad relativamente baja en la corriente de alimentación.

De manera preferible, la totalidad o sustancialmente la totalidad del coque que se ha formado en el procedimiento del presente invento es un coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente. Se prefiere también que por lo menos una parte de una especie volátil que está presente en el tambor coquificador durante y después de la formación del coque, sea separada y conducida fuera del proceso, de manera preferible por la parte superior del tambor coquificador.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La Figura 1 del presente texto es una micrografía óptica que muestra el residuo del Ejemplo del presente texto en el que no se había usado ningún aditivo.

La Figura 2 del presente texto es una micrografía óptica que muestra el residuo del Ejemplo del presente texto en el que se había usado un aditivo de poli(oxietileno)-poli(oxipropileno) (Pluronic).

La Figura 3 del presente texto es una micrografía óptica que muestra el residuo del Ejemplo del presente texto en el que se había usado el etilendiamina éster de ácido tetra acético de un poli(oxietilen) alcohol (Tetronic).

Todas las micrografías en estas Figuras usaron un microscopio óptico de luz polarizada de modo cruzado con una zona de visión de 170 por 136 micrómetros.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

Unas materias primas de alimentación de residuos de vacío de petróleo (“resids”) son apropiadas para una coquificación retardada. Dichos residuos de petróleo se obtienen con frecuencia después de la retirada de unos materiales destilados desde unas materias primas de alimentación crudas bajo vacío y están caracterizados como que están compuestas de unos componentes de tamaño y peso molecular grandes, que contienen generalmente: (a) unos asfaltenos y otras estructuras aromáticas de alto peso molecular que pudieran inhibir la velocidad de hidrotratamiento o hidrocraqueo y causar la desactivación del catalizador; (b) unos contaminantes metálicos que aparecen de modo natural en el crudo o que resultan de un previo tratamiento del crudo, cuyos contaminantes podrían tender a desactivar a los catalizadores de hidrotratamiento o hidrocraqueo e interferir con la regeneración del catalizador; y (c) un contenido relativamente alto de compuestos de azufre y de nitrógeno que pudieran dar lugar a unas cantidades indeseables de SO_2, SO_3 y NO_x después de una combustión del residuo de petróleo. Los compuestos nitrogenados que están presentes en el residuo de petróleo tienen también una tendencia a desactivar a los catalizadores de craqueo catalítico.

En una forma de realización, las materias primas de alimentación de residuos de petróleo incluyen, pero no se limitan a, unos residuos procedentes de la destilación a la presión atmosférica y en vacío de unos crudos de petróleo o de la destilación a la presión atmosférica o en vacío de unos aceites pesados, de unos residuos de petróleo de viscosidad descompuesta (en inglés “visbroken”, de unos materiales líquidos de carbón, de un aceite de pizarra, de unos alquitranes procedentes de unas unidades desasfaltadoras o de unas combinaciones de estos materiales. Se pueden emplear también unos betunes pesados despuntados a la presión atmosférica o en vacío. Típicamente, dichas materias primas de alimentación son unos materiales hidrocarbonados de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición inicial nominal de 538ºC o más alto, un peso específico API de 20º o menos y un contenido de residuos de carbono según Conradson de 0 a 40 por ciento en peso.

Las alimentaciones de residuos de petróleo son sometidas típicamente a una coquificación retardada. Generalmente, en una coquificación retardada, una fracción de residuos, tal como una materia prima de alimentación de un residuo de petróleo, se bombea hacia un calentador a una presión de 50 a 550 psig (de 344,74 a 3792,12 kPag), en donde ella es calentada a una temperatura de 480ºC a 520ºC. Luego ella se descarga dentro de

una zona de coquificación, que típicamente es un tambor coquificador aislado, orientado verticalmente, a través de una entrada situada en la base del tambor. La presión que reina en el tambor es de modo usual relativamente baja, tal como una de 15 a 80 psig (de 103,42 a 551,58 kPag) para permitir que los materiales volátiles sean retirados por la parte superior. Unas típicas temperaturas de funcionamiento del tambor estarán situadas entre 410ºC y 475ºC. La materia prima de alimentación caliente se craquea térmicamente durante un cierto período de tiempo (que se denomina "el período de tiempo de coquificación") en el tambor coquificador, liberando unos materiales volátiles que se componen principalmente de unos productos de hidrocarburos, que continuamente suben a través de la masa (del lecho) de coque y se recogen por la parte superior. Los productos volátiles son enviados a un fraccionador coquificador para una destilación y una recuperación de unos gases de coquificador, una nafta, un gasóleo ligero y unas fracciones de gasóleo pesadas. En una forma de realización, una pequeña parte del gasóleo pesado de coquificador, que está presente en la corriente de productos que se introduce en el fraccionador coquificador, puede ser capturada para su reciclado y combinada con la alimentación de nueva aportación (componente de alimentación al coquificador), formando de esta manera la carga para el calentador del coquificador o el horno coquificador. Además de los productos volátiles, la coquificación retardada forma también un producto de coque sólido.

Generalmente hay tres tipos diferentes de productos sólidos de coquificación retardada, que tienen diferentes valores, aspectos y propiedades, a saber, un coque acicular, un coque esponjoso y un coque esférico. El coque acicular es la calidad más alta de las tres variedades. Un coque acicular, después de un tratamiento térmico adicional, tiene una alta conductividad eléctrica (y un bajo coeficiente de expansión térmica) y se usa en la producción de acero en un arco eléctrico. Él tiene un contenido relativamente bajo de azufre y de metales y se produce con frecuencia a partir de algunas de las materias primas de alimentación al coquificador de calidad más alta, que incluyen unas materias primas de alimentación más aromáticas tales como unos aceites de suspensión espesa y de decantación procedentes de unos craqueadores catalíticos y unos alquitranes de craqueo térmico. Típicamente, éste no se forma por coquificación retardada de unas alimentaciones de residuos de petróleo.

El coque esponjoso, que es un coque de calidad más baja, se forma con la máxima frecuencia en las refinerías. Unas materias primas de alimentación al coquificador de refinería, que son de baja calidad, y contienen importantes cantidades de asfaltenos, heteroátomos y metales, producen este coque de calidad más baja. Si el contenido de azufre y de metales es suficientemente bajo, el coque esponjoso se puede usar para la producción de electrodos destinados a la industria del aluminio. Si los contenidos de azufre y de metales son demasiado altos, entonces el coque se puede usar como un combustible. El nombre "coque esponjoso" procede de su aspecto poroso, similar al de una esponja. Los convencionales procesos de coquificación retardada, que usan la preferida materia prima de alimentación de residuos de petróleo de vacío del presente invento, producirán típicamente un coque esponjoso, que se produce en la forma de una masa aglomerada que necesita un extenso proceso de retirada, incluyendo una tecnología de perforación y de chorros de agua. Como aquí se debate, esto complica considerablemente al proceso mediante el aumento del tiempo de ciclo.

Se considera que el coque esférico es el coque de más baja calidad. El término "coque esférico" procede de su forma, que es similar a la de unas bolas con el tamaño BB [de 1/16 pulgadas a 3/8 pulgadas (de 0,16 a 0,95 cm)] . El coque esférico, igual que los otros tipos de coques, tiene una tendencia a aglomerarse, especialmente en mezcla con un coque esponjoso, para dar unas masas de mayor tamaño, algunas veces de tamaño mayor que un pie de diámetro. Esto puede causar problemas en los equipos de refinería y en el tratamiento. El coque esférico es producido usualmente a partir de las alimentaciones de asfaltenos con un alto contenido de resinas de más baja calidad y constituye una buena fuente de combustibles con alto contenido de azufre, particularmente para su uso en hornos de producción de cemento y en la fabricación de acero. Existe también otro coque, al que se hace referencia como un "coque de transición" y este nombre se refiere a un coque que tiene una morfología situada entre la de un coque esponjoso y la de un coque esférico o se compone de una mezcla de un coque esférico unido a un coque esponjoso. Por ejemplo, un coque que en su mayor parte tiene un aspecto físico similar al de una esponja, pero con una evidencia de que comiencen a formarse unas pequeñas esferas de coque esférico como unas configuraciones discretas.

Un coque esférico que sustancialmente es libremente influyente se produce de acuerdo con el presente invento tratando a la materia prima de alimentación de residuos de petróleo con uno o más aditivos poliméricos. Los aditivos son los que aumentan la producción de un coque esférico durante una coquificación retardada. La alimentación de residuos de petróleo es sometida a tratamiento con uno o más aditivos, a unas temperaturas eficaces, es decir a unas temperaturas que activarán el dispersamiento de los aditivos en la materia prima de alimentación. Dichas temperaturas estarán situadas típicamente entre 70ºC y 500ºC, de manera preferible entre 150ºC y 370ºC, de manera más preferible entre 185ºC y 350ºC.

Los aditivos poliméricos del presente invento se seleccionan entre el conjunto que se compone de un poli(oxietileno), un poli(oxipropileno), un copolímero de poli(oxietileno)-poli(oxipropileno), un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxietilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxipropilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de unos poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) alcoholes y unas mezclas de los mismos.

El aditivo polimérico se usará en una cantidad eficaz. Esto quiere decir en aquella cantidad que dará como resultado una calidad deseada de coque libremente fluyente. Esta cantidad es de 300 a 3.000 wppm, y preferiblemente de 300 a 2.000 wppm, basada en el peso de la alimentación de aceite pesado.

Se encuentra dentro del alcance de este invento el hecho de que se use un segundo tipo de aditivo en combinación con el aditivo polimérico. Este segundo tipo de aditivo será un aditivo que contienen metales, que se puede usar en una forma líquida o sólida, siendo preferida la forma líquida. Unos ejemplos no limitativos de aditivos que contienen metales que se pueden usar en la práctica del presente invento, incluyen unos hidróxidos metálicos, unos naftenatos y/o unos carboxilatos metálicos, unos acetilacetonatos metálicos, unos ácidos de Lewis, un sulfuro metálico, un acetato metálico, un carbonato metálico y unos materiales sólidos que contienen metales con una alta área de superficie, unos óxidos inorgánicos y unas sales de óxidos. Unos metales preferidos para los hidróxidos son los metales alcalinos y alcalino-térreos, de manera más preferible el potasio y el sodio. Se prefieren unas sales que son de carácter básico. Si se una un aditivo que contiene metales en combinación con el aditivo polimérico, la cantidad total de ambos aditivos no superara la cantidad máxima que se establece para el aditivo polimérico, que es hasta de 3.000 wppm.

Se prefiere que la fracción de material con un punto de ebullición equivalente al de la presión atmosférica (AEBP = acrónimo de atmospheric equivalent boiling point), de 900ºF (482,22ºC) a 1.040ºF (560ºC), sea mantenida por debajo de 10 % en peso, lo cual empujará a la morfología del coque a volver a una morfología de coque menos unida y menos autosustentadora.

El secado, la coquificación y la rotura, que se efectúan con rapidez, de la mesofase líquida formada inicialmente, dan como resultado la formación de unas esferas líquidas que forman un coque esférico. Una lenta desecación de la mesofase permite que la mesofase, inicialmente líquida, se disemine y se coquifique in situ y dé como resultado la formación de una red extendida de coque esponjoso. Unas velocidades de desecación intermedias producen un coque de transición, que es una mezcla de unos coques esponjoso y esférico, estando el coque esférico empotrado en el coque esponjoso. Esta última situación puede conducir a unas erupciones de coque, o al fenómeno de “tambores calientes”, cuando el tambor de coque de un coquificador retardado sea separado por corte o perforación a causa de que el coque esponjoso forma un coque esférico empotrado formando una obturación y un vapor de agua sobrecalentado. Cuando la perforadora golpea a dicha obturación, ella pone en relación al vapor de agua y a las BBs del coque esférico. Es altamente deseable que se sea capaz de producir un coque esférico o esponjoso de una manera controlada y de evitar la formación de un coque de transición. El refinador puede cortar el coque esponjoso o evacuar el coque esférico sin la necesidad de perforar. La adición del aditivo polimérico del presente invento hace posible coquificar a una temperatura más alta, puesto que ella decelera a las reacciones de reticulación térmica entre las capas de la mesofase que permiten una desecación más rápida del coque y la formación de unas esferas de coque esférico. Además de unas temperaturas más altas, el funcionamiento del tambor de coque a presiones más bajas, p.ej. de 15 psi a 45 psi (de 103,42 a 310,26 kPa), permite que los productos volátiles de craqueo se escapen y reduzcan al mínimo su período de tiempo de permanencia como un líquido en la mesofase. Los aditivos de poliéteres son también eficaces para romper la formación de una mesofase de aceite pesado y la reticulación, puesto que ellos se descomponen a una velocidad más lenta en el tambor de coque (típicamente a 425ºC) que la velocidad de desecación del coque.

Las condiciones exactas, en las que la materia prima de alimentación de residuos de petróleo es tratada con el aditivo, son dependientes de la alimentación y del aditivo. Esto quiere decir que las condiciones, en las que la alimentación es tratada con el aditivo, son dependientes de la composición y de las propiedades de la alimentación que se haya de coquificar y del aditivo que se use. Estas condiciones pueden ser determinadas de una manera convencional. Por ejemplo, pueden hacerse varios experiomentos con una alimentación particular que contenga un aditivo en unos períodos de tiempo y unas temperaturas diferentes por coquificación en un reactor a pequeña escala tal como una Unidad de Ensayo de Residuos de Microcarbono = Microcarbon Residue Test Unit (con el acrónimo MCRTU). El coque resultante es luego analizado mediante el uso de un microscopio óptico de luz polarizada de modo cruzado, tal como se expone en el presente texto. La morfología preferida de un coque (es decir, una que será capaz de producir un coque que sustancialmente es libremente fluyente) es una microestructura de coque de micro-dominios discretos que tienen un tamaño medio de 0,5 a 10 µm, de manera preferible de 1 a 5 µm, de un modo algo similar al del mosaico que se muestra en las Figuras 2, y 3 del presente texto. Una microestructura de coque que representa a un coque, que no es un coque esférico libremente fluyente, se muestra en la Figura 1 del presente texto, que muestra una microestructura de coque que se compone sustancialmente de unos dominios de flujo no discretos o sustancialmente grandes, hasta de 60 µm o de mayor tamaño, típicamente de 10 a 60 µm.

Unos convencionales agentes auxiliares de tratamiento del coque, incluyendo a un agente antiespumante, se pueden emplear en el procedimiento del presente invento. Mientras que un coque esférico se ha producido por métodos convencionales, él es típicamente aglomerado hasta un grado tal que se necesita todavía una tecnología de chorros de agua para su retirada.

En una forma de realización del presente invento, la materia prima de alimentación de residuos de petróleo es tratada en primer lugar con el aditivo polimérico del presente invento, que activa la formación de un coque que

sustancialmente es libremente fluyente. Manteniendo al tambor coquificador a unas presiones relativamente bajas, se puede recoger por la parte superior mucha cantidad de los materiales volátiles que se desprenden, lo cual impide una aglomeración indeseable del coque esférico resultante. La relación de alimentación combinada = combined feed ratio (con el acrónimo " CFR") es la relación volumétrica de una carga del horno (una alimentación de nueva aportación más un aceite de reciclo) a una alimentación de nueva aportación para el funcionamiento continuo del coquificador retardado. Unas operaciones de coquificación retardada emplean típicamente unos materiales de reciclo de 5 % en volumen a 25 % en volumen (unas CFRs de 1,05 a 1,25). En algunos casos hay un reciclado de 0 y algunas veces en aplicaciones especiales un reciclado hasta de 200 %. Las CFRs deberán ser bajas para ayudar a la formación de un coque esférico libremente fluyente. y preferiblemente no se debería de usar nada de material de reciclo.

Típicamente, el (o los) aditivo(s) se conduce(n) al proceso de coquificación de un modo continuo. Si se necesita, el aditivo puede ser disuelto o suspendido en un fluido de transferencia apropiado, que típicamente será un disolvente que sea compatible con el r4esiduo y en el que el aditivo sea sustancialmente soluble. La mezcla de fluidos o la suspensión se bombea luego dentro del proceso de coquificación a una velocidad tal que se consiga la concentración deseada de los aditivos en la alimentación. El lugar de introducción del aditivo puede encontrarse, por ejemplo, junto a la descarga de las bombas de carga de alimentaciones en el horno, o cerca de la salida de la conducción de transferencia al coquificador. Se pueden hacer funcionar un par de recipientes mezcladores de una manera tal que se efectúe una introducción continua de los aditivos en el proceso de coquificación.

La velocidad de introducción de los aditivos se puede ajustar de acuerdo con la naturaleza de acuerdo con la naturaleza de la alimentación de residuos de petróleo al coquificador. Unas alimentaciones que se encuentran en el umbral de la producción de un coque esférico pueden requerir menos cantidad de los aditivos que las que estén más alejadas del umbral.

Para unos aditivos que sean difíciles de disolver o dispersar en las alimentaciones de residuos, el (o los) aditivo(s) se transfiere(n) al recipiente de mezcladura o suspensión y se mezclan con un medio de suspensión que sea compatible con la alimentación. Unos ejemplos no limitativos de apropiados medios de suspensión incluyen un gasóleo pesado de coquificador, agua, etc. Se puede proporcionar energía dentro del recipiente, p.ej. a través de un mezclador, para dispersar a los aditivos.

Para unos aditivos que se puedan disolver o dispersar con mayor facilidad en unas alimentaciones de residuos de petróleo, el (o los) aditivo(s) es (o son) transferido(s) dentro del recipiente mezclador y mezclado(s) con un medio de transferencia de fluidos que es compatible con la alimentación. Unos ejemplos no limitativos de apropiados medios de transferencia de fluidos incluyen un residuo de petróleo caliente (a una temperatura entre 150ºC y 300ºC), un gasóleo pesado de coquificador, un aceite de ciclo ligero, un material reformado pesado, y unas mezclas de éstos. Se puede usar también un aceite de suspensión craqueado catalíticamente = Cat slurry oil (con el acrónimo CSO) aunque en algunas condiciones éste puede inhibir la capacidad de los aditivos para producir un coque esférico descohesionado. Se puede proporcionar energía dentro del recipiente, p.ej. a través de un mezclador, para dispersar al aditivo dentro del medio de transferencia de fluidos.

El presente invento se comprenderá mejor haciendo referencia a los siguientes Ejemplos no limitativos, que se presentan con finalidades ilustrativas.

EJEMPLOS

Unos polímeros Tetronic y Pluronic disponibles de la BASF Corporation se usaron para ilustrar el presente invento. Estos compuestos poliméricos eran unos copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. El peso molecular medio para cada aditivo polimérico era de 1.500.

Los compuestos aditivos poliméricos que se presentan seguidamente se usaron en este ejemplo. Estos compuestos poliméricos son unos copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y están disponibles comercialmente. El aditivo de la izquierda es un copolímero Tetronic y el de la derecha es un copolímero Pluronic disponible de la BASF Corporation. El peso molecular medio para cada aditivo polimérico era de 1.500.

2 gramos de una fracción de colas de torre en vacío de la refinería de Baton Rouge = Baton Rouge Refinery Vacuum Tower Bottoms, se cargaron dentro de una Unidad de Ensayo en un Reactor de Microcarbono (MCR). El residuo de petróleo se calentó a 400ºC y se mantuvo en 400ºC durante 2 horas y el residuo se analizó gravimétricamente. El residuo de petróleo se hizo trabajar también con la adición de 3.000 wppm de los dos aditivos poliméricos anteriores. Se realizó un examen de los residuos con un microscopio óptico de luz polarizada. La tabla siguiente muestra los resultados.

TABLA

Aditivo	Residuo (g)	Aditivo, mg	Aditivo (wppm)	De la T.A. a 400ºC y se mantiene durante 4 horas
Ninguno	4,52	-----	-----	27,38
Pluronic F-108	4,20	12,80	3.048	26,90
Tetronic 1.508	4,63	13,90	3.002	27,39

Los resultados del examen en microscopio se muestran en unas fotomicrografías de las Figuras 1, 2 y 3 del presente texto, que demuestran el efecto de los aditivos poliméricos del presente invento. La Figura 1 muestra los resultados de la inexistencia de aditivos y se pueden observar muchas esferas brillantes, lo que indica la presencia de una cantidad sustancial de un coque anisótropo. La Figura 2 muestra el experimento realizado usando el poli(oxietileno)-poli(oxipropileno) (Pluronic) en donde se observa que están presentes relativamente pocas microesferas en comparación con la Figura 1, indicando de esta manera la supresión del coque anisótropo. La Figura 3 del presente texto representa el experimento hecho usando un etilendiamina tetra alcohol alcoxilado de un poli(oxietilen)-poli(oxipropilen) alcohol (Tetronic), en donde se observa que está presente una fase isótropa indicando que la formación del coque anisótropo ha sido suprimida sustancialmente por completo. De esta manera, los aditivos del presente invento suprimen el coque anisótropo producido y alteran la morfología del coque.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de coquificación retardada que comprende:
(a) calentar una alimentación de residuo de petróleo, en una primera zona de calentamiento, a una temperatura que está por debajo de las temperaturas de coquificación pero a una temperatura en la que el residuo es un líquido bombeable;
(b) conducir dicho residuo calentado a una segunda zona de calentamiento en donde éste es calentado a unas temperaturas de coquificación,
(c) conducir dicho residuo de petróleo calentado desde dicha segunda zona de calentamiento hasta una zona de codificación en donde se recogen unos productos en forma de vapor por la parte superior y se forma un producto de coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente; y
(d) introducir en dicho residuo de petróleo de 300 a 3.000 wppm de por lo menos un aditivo polimérico que se selecciona entre un poli(oxietileno), un poli(oxipropileno), un copolímero de poli(oxietileno)-poli(oxipropileno), un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxietilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de un poli(oxipropilen) alcohol, un etilendiamina alcohol tetra alcoxilado de unos poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) alcoholes, y que tiene un peso molecular de 1.000 hasta 30.000, en una cantidad que es eficaz para la formación de un coque esférico que sustancialmente es libremente fluyente, en donde dicho aditivo polimérico es introducido en dicho residuo de petróleo en un lugar situado corriente arriba de la segunda zona de calentamiento, entre dicha segunda zona de calentamiento y dicha zona de coquificación o en ambos lugares.

2. ·El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la alimentación de residuo de petróleo es un residuo de petróleo de vacío.

3. Un procedimiento de coquificación retardada de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende:
(a) poner en contacto la alimentación de un residuo de petróleo en vacío con una cantidad eficaz del aditivo polimérico a una temperatura de 70ºC a 370ºC durante un período de tiempo que es suficiente para dispersar al aditivo uniformemente en la alimentación;
(b) calentar el residuo de petróleo a una temperatura que es eficaz para coquificar a dicha alimentación;
(c) cargar dicho residuo de vacío de petróleo calentado a una zona de coquificación a una presión de 15 a 80 psig (de 103,42 a 551,58 kPag)
durante un período de tiempo de coquificación, para permitir que se forme un lecho de coque caliente, del que por lo menos una parte es un coque esférico libremente fluyente; y
(d) enfriar bruscamente con agua por lo menos a una parte del lecho de coque caliente.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que por lo menos una parte del aditivo es soluble en la materia prima de alimentación.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad eficaz de aditivo es de 300 a 2.000 wppm.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usa también una cantidad eficaz de un segundo aditivo, cuyo segundo aditivo es un aditivo que contiene metales, que está seleccionado entre uno o más materiales de naftenato metálico, acetilacetonato metálico, un ácido de Lewis, un material que contiene metales con una alta área de superficie, un óxido inorgánico, y unas sales de óxidos inorgánicos.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el segundo aditivo es una o más de las sustancias KOH; NaOH, carboxilatos y acetilacetonatos.

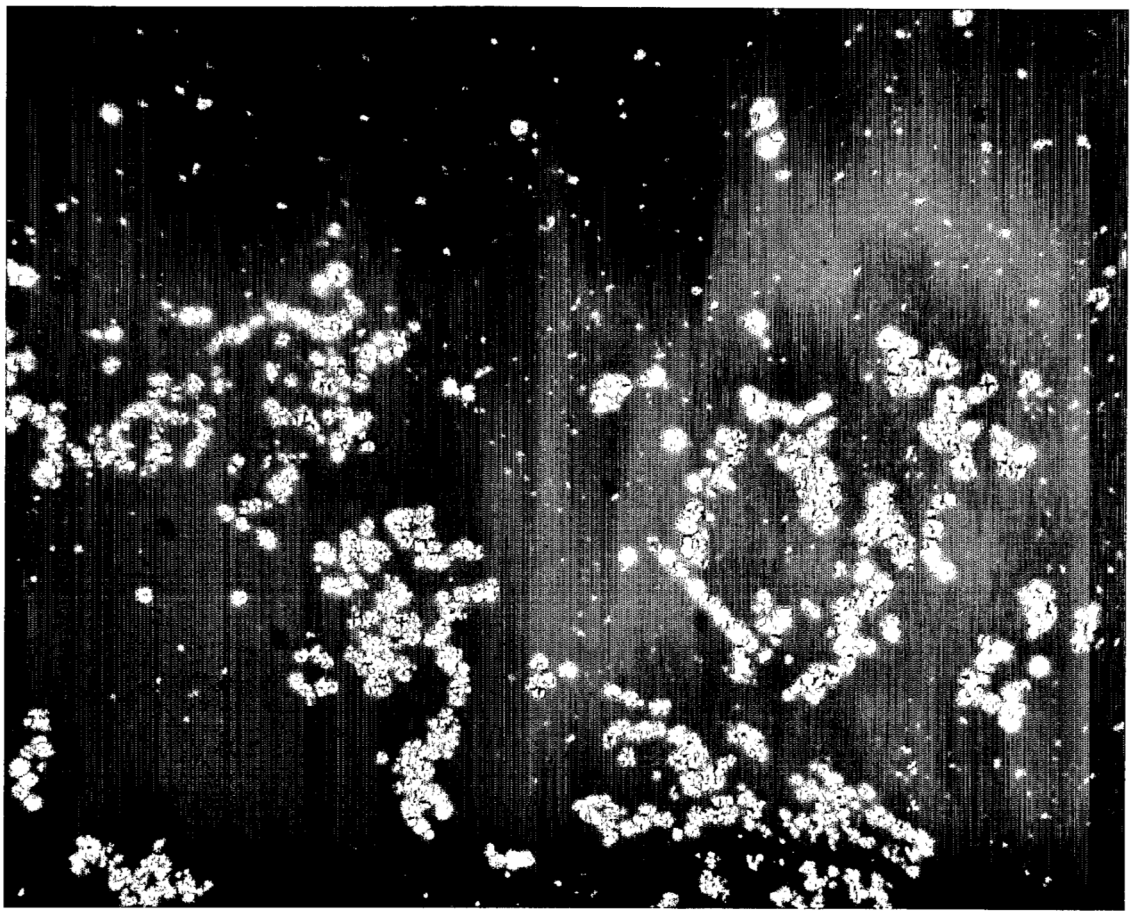

FIGURA 1

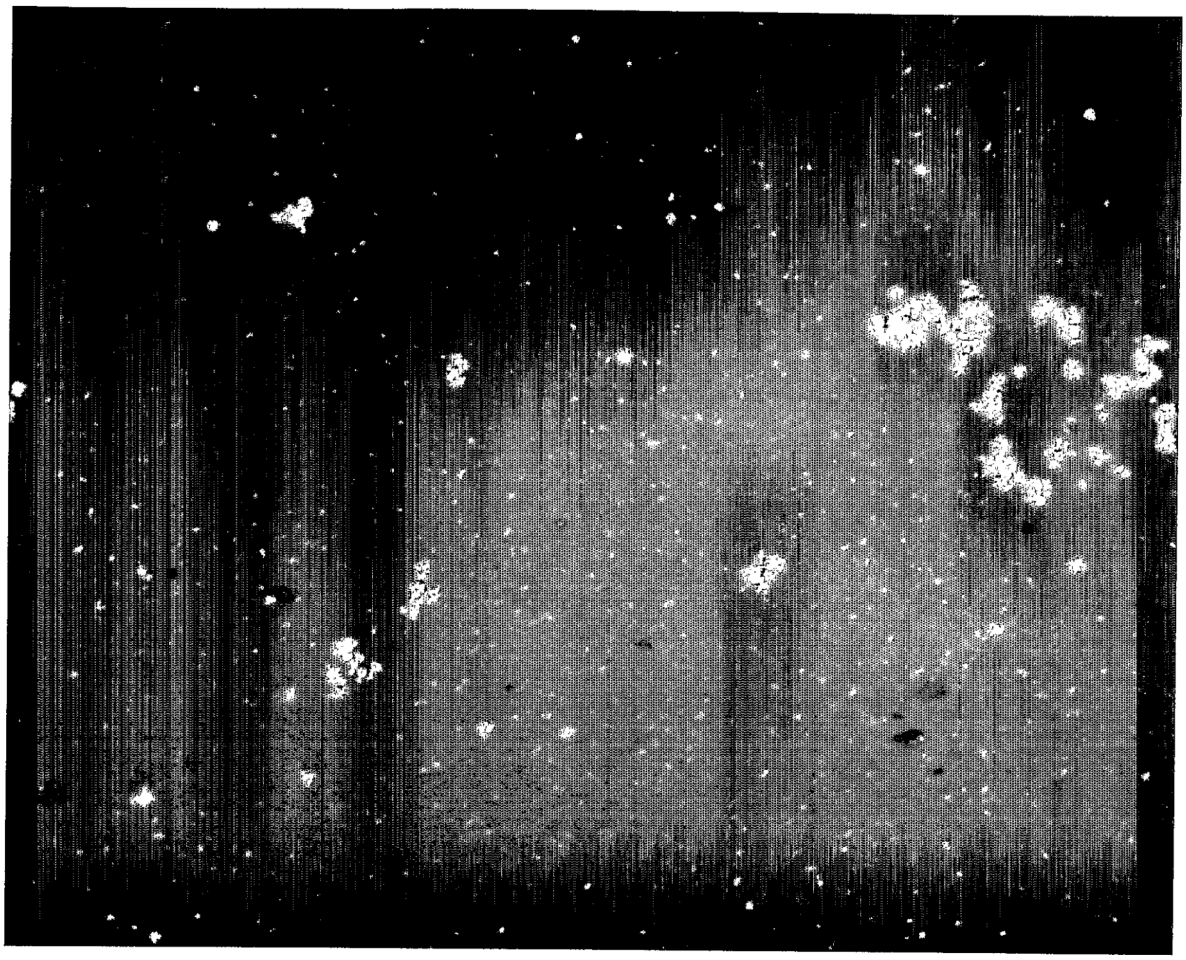

FIGURA 2

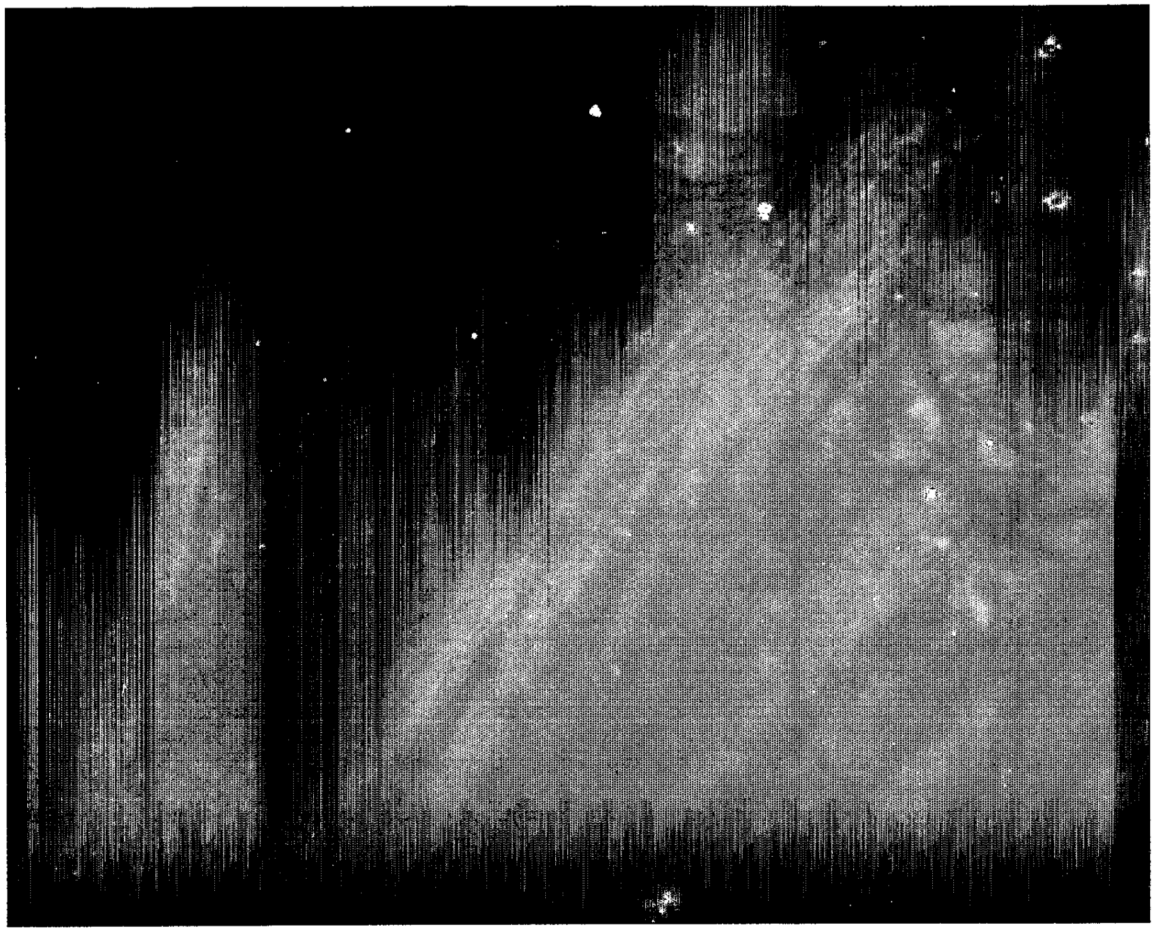

FIGURA 3