

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 260**

51 Int. Cl.:

**C10B 55/00** (2006.01)

**C10B 57/04** (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 05748076 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 1751253**

54 Título: **Proceso de coquización retardada para la producción de coque en esencia libremente  
fluyente de un corte profundo de un aceite residual de vacío**

30 Prioridad:

**14.05.2004 US 571346 P**

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

**05.11.2015**

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:

**EPPIG, CHRISTOPHER, P.;  
SISKIN, MICHAEL;  
BERNATZ, FRITZ, A. y  
SIDEROPOULOS, THEODORE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 550 260 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 la producción de coque en esencia libremente fluyente de un corte profundo de un aceite residual de vacío.

### CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a una destilación en vacío modificada y al proceso de coquización retardada para la fabricación de coque en esencia libremente fluyente, preferiblemente coque de tiro libremente fluyente. Se utiliza un material de alimentación de residuo de vacío que contiene menos de 10% en peso de material que hierve entre 900°F y 1040°F (482,22°C a 560°C) según se determina mediante HTSD (siglas inglesas de Destilación Simulada a Alta Temperatura). El uso de un aceite residual de este tipo de alto punto de ebullición favorece la formación de
- 10 coque de tiro. El uso del reciclaje de destilado en la alimentación reduce el potencial de incrustaciones en el horno de coquización del material de alimentación más pesado.

### DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 15 La coquización retardada implica la descomposición térmica de materiales de alimentación hidrocarbonados (HFs), incluyendo residuos del petróleo (aceites residuales) y colas de desasfaltador, etc. para producir gas, corrientes líquidas de diversos intervalos de ebullición y coque. La coquización retardada de los HFs de petróleos crudos pesados y pesados ácidos (alto contenido en azufre) se lleva a cabo principalmente como un medio de eliminar estos materiales de alimentación de bajo valor, convirtiendo parte de los HFs en productos líquidos y gaseosos más valiosos.

- 20 En el proceso de coquización retardada, un material de alimentación de aceite residual se calienta rápidamente en un calentador a fuego directo u horno tubular a una temperatura de 480°C a 520°C y presiones de 50 a 550 psig (344,74 a 3792,12 kPag).

- 25 El material de alimentación calentado se hace pasar entonces a un tambor de coquización que se mantiene en condiciones bajo las cuales se produce la coquización, generalmente a temperaturas superiores a 800°F (426,6°C), típicamente entre 480°C y 520°C (895°F a 970°F), bajo presiones super-atmosféricas de 15 a 80 psig (103,42 a 551,58 kPag) para permitir que sean separadas en la parte superior las sustancias volátiles que se forman en el tambor de coquización y se hagan pasar a un fraccionador, dejando detrás de coque. Cuando el tambor de coquización está lleno de coque, la alimentación calentada se conmuta a otro tambor y vapores de hidrocarburos adicionales se purgan del tambor de coque con vapor de agua. El tambor se enfría rápidamente luego con agua para disminuir la temperatura por debajo de 300°F (148,89°C), después de lo cual se drena el agua. Cuando se ha
- 30 completado la etapa de enfriamiento, el tambor se abre y el coque se retira después de la perforación y/o corte utilizando chorros de agua a alta velocidad.

El documento US-A-4.549.934 describe una coquización retardada de hidrocarburos pesados.

- 35 Por ejemplo, se utiliza un chorro de agua de alta velocidad y alto impacto para cortar el coque del tambor. Típicamente se practica un agujero en el coque a partir de boquillas de chorro de agua localizadas en una herramienta de perforación. Las boquillas orientadas horizontalmente sobre la cabeza de una herramienta de corte cortan entonces el coque del tambor. La etapa de separación de coque aumenta considerablemente el tiempo de producción del proceso global. Por lo tanto, sería deseable poder producir un coque libremente fluyente, en un tambor de coquización, que no requiriera el costo y el tiempo asociados con la separación de coque convencional, es decir, podría ser drenado de la parte inferior del tambor.

- 40 A pesar de que el tambor de coquización puede parecer que se ha enfriado por completo, algo del volumen del lecho pueden haber sido pasado por alto por el agua de refrigeración, dejando el coque puenteado muy caliente (más caliente que el punto de ebullición del agua). Este fenómeno, denominado a veces como "puntos calientes" o "tambores calientes", puede ser el resultado de una combinación de morfologías de coque que están presentes en el tambor, que puede contener una combinación de más de un tipo de producto de coque sólido, es decir, coque esponja y coque de tiro. Dado que el coque de tiro no aglomerado puede enfriarse más rápido que otras morfologías de coque tales como grandes masas de coque de tiro o coque esponja, sería deseable producir predominantemente coque de tiro libremente fluyente en un coquizador retardado, con el fin de evitar o minimizar los tambores calientes.

### SUMARIO DE LA INVENCION

- 50 En una realización, se proporciona un proceso de coquización retardada que comprende:  
a) preparar un aceite residual de vacío que tiene menos de 10% en peso de material que hierve a 900 hasta 1040°F (482,22°C a 560°C) medido por HTSD (Destilación Simulada a Alta Temperatura) y se combina con una corriente de reciclaje de destilado en el que la corriente de reciclaje de destilado tiene un intervalo de ebullición dentro del intervalo de 450°F a 750°F (232,22°C a 398,89°C) y está en el intervalo de 0 a 7 por ciento en volumen;

b) conducir dicha mezcla a una zona de calentamiento en la que se calienta a una temperatura de coquización eficaz; y

c) conducir dicha mezcla calentada desde dicha zona de calentamiento a una zona de coquización en donde los productos de vapor se recogen de la parte superior y con lo que se forma coque con una menor incidencia de los tambores calientes y de una naturaleza relativamente libremente fluyente.

En una realización preferida, la zona de coquización es en un tambor de coquización retardada, y un producto de coque de tiro en esencia libremente fluyente se retira del tambor de coquización.

Todavía en otra forma de realización preferida se introduce un aditivo en el material de alimentación, ya sea antes del calentamiento o justo antes de su introducción en el recipiente de coquización, aditivo que puede ser un aditivo que contiene metales o está exento de metales. Si contiene metales, es preferiblemente un aditivo miscible que contiene metales soluble orgánico, insoluble orgánico o no orgánico que es eficaz para la formación de coque en esencia libremente fluyente.

En aún otra realización preferida de la presente invención el metal del aditivo se selecciona del grupo que consiste en sodio, potasio, hierro, níquel, vanadio, estaño, molibdeno, manganeso, aluminio, cobalto, calcio, magnesio, y sus mezclas.

En otra realización, el aditivo que contiene metales es un sólido finamente molido con una superficie específica elevada, un material natural de elevada superficie específica o un aditivo productor de partículas finas/semillas. Materiales de elevada superficie específica de este tipo incluyen sílice de pirólisis y alúmina, finos del craqueador catalítico, finos del ciclón FLEXICOKER, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, tierra de diatomeas, arcillas, silicato de magnesio, cenizas volantes que contienen vanadio y similares. Los aditivos se pueden utilizar solos o en combinación.

En otra realización se pueden utilizar aditivos sustancialmente libres de metales en la práctica de la presente invención. Ejemplos no limitantes incluyen azufre elemental, sólidos de elevada superficie específica, sustancialmente libres de metales, tales como cáscaras de arroz, azúcares, celulosa, carbones molidos, neumáticos de automóviles molidos y ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y sus anhídridos ácidos. Ha de entenderse que antes o después de tratar con el aditivo el aceite residual, se puede añadir opcionalmente una especie cáustica, preferiblemente en forma acuosa. La especie cáustica se puede añadir antes, durante o después de que el aceite residual haya pasado al horno de coquización y haya sido calentado a temperaturas de coquización. Se puede utilizar una especie cáustica usada, obtenida a partir del procesamiento de hidrocarburos. Una especie cáustica gastada de este tipo puede contener hidrocarburos disueltos y sales de ácidos orgánicos, p. ej., ácidos carboxílicos, fenoles, ácidos nafténicos y similares.

En otra realización, el procedimiento se utiliza en unión con válvulas de destape en la parte inferior del tambor de coquización automatizado, y el coque producto más mezcla de agua de refrigeración es estrangulado por la parte inferior del tambor de coquización a través de la válvula del fondo.

Si se utiliza un aditivo, es deseable para evitar zonas heterogéneas de formación de la morfología del coque. Es decir, no se desean lugares en el tambor de coquización en los que el coque fluya de manera sustancialmente libre y otras zonas en donde el coque no fluya de manera sustancialmente libre. La dispersión del aditivo se lleva a cabo de cualquier número de maneras, preferiblemente mediante la introducción de una corriente lateral del aditivo en la corriente de alimentación en la posición deseada. El aditivo se puede añadir por solubilización del aditivo en el aceite residual de vacío, o mediante la reducción de la viscosidad del aceite residual de vacío antes de la mezcladura en el aditivo, p. ej., por calentamiento, adición de disolvente, etc. Se puede emplear una mezcladura de alta energía o el uso de dispositivos mezcladores estáticos para ayudar a la dispersión del agente aditivo, especialmente agentes aditivos que tengan una solubilidad relativamente baja en la corriente de alimentación.

Preferiblemente, todo o sustancialmente todo el coque formado en el proceso es coque que fluye de manera sustancialmente libre, más preferiblemente, coque de tiro libremente fluyente. También se prefiere que al menos una parte de las especies volátiles presentes en el tambor de coquización se separe durante y después de la coquización y se lleven lejos del proceso, preferiblemente por la parte superior del tambor de coquización.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 es un diagrama de flujo del proceso simplificado de un método preferido de obtener una corriente de aceite pesado del corte profundo para uso en la presente invención. Esta figura muestra el sistema de destilación en vacío modificado con un separador lateral de vapor de agua, así como una corriente de reciclaje del destilado procedente del fraccionador principal del coquizador.

La figura 2 es otro diagrama de flujo del proceso simplificado de otro método preferido de obtener una corriente de aceite pesado del corte profundo para uso en la presente invención. Esta representación es similar a la de la Figura 1 de esta memoria, excepto que existe un horno de recalentamiento intermedio del aceite residual para recalentar la corriente aguas arriba del separador.

La figura 3 es una micrografía óptica de luz polarizada transversal que muestra el coque formado a partir de un aceite residual pesado del Canadá formador de coque de transición de vacío que contiene 12% en peso de material de ebullición a 1000°F (537,78°C) determinado por HTSD. La figura muestra pequeños dominios que varían en tamaño de 10 a 20 micrómetros, con un mosaico algo tosco que oscila entre 5 y 10 micrómetros (esta microestructura se asocia con lechos de coque a granel que tienen una morfología de coque de transición).

La figura 4 muestra el efecto de la destilación adicional de la alimentación de modo que ésta contenga solamente 2% en peso de material de ebullición a 1000°F (537,78°C). La figura es una micrografía óptica de luz polarizada transversal que muestra el aceite residual de coque formado a partir del aceite residual de un corte profundo y muestra la estructura de mosaico media/tosca que varían en tamaño de 2 a 10 micrómetros (esta microestructura se asocia con lechos de coque a granel que tienen una morfología de coque de tiro).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Materiales de alimentación de residuos de vacío del petróleo ("aceite residual") son apropiados para la coquización retardada. Residuos de petróleo de este tipo se obtienen con frecuencia después de la separación de los destilados a partir de materiales de alimentación crudos bajo vacío y se caracterizan por estar compuestos de componentes de un gran tamaño y peso molecular, que contiene generalmente: (a) asfaltenos y otras estructuras aromáticas de alto peso molecular que podrían inhibir la tasa de hidrot ratamiento/hidrocraqueo y provocar la desactivación del catalizador; (b) contaminantes de metal de origen natural en el crudo o resultantes del tratamiento previo del crudo, contaminantes que tienden a desactivar catalizadores de hidrot ratamiento/hidrocraqueo y a interferir en la regeneración del catalizador; y (c) un contenido relativamente alto de compuestos de azufre y nitrógeno que dan lugar a cantidades inaceptables de SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> tras la combustión del residuo de petróleo. Los compuestos de nitrógeno presentes en el aceite residual también tienen una tendencia a desactivar los catalizadores de craqueo catalíticos.

La morfología del lecho del coque se describe típicamente en términos simplificados tal como coque de esponja, coque de tiro, coque de transición y coque de aguja.

Tal como se mencionó anteriormente, existen generalmente tres tipos diferentes de productos de coquización retardada sólidos que tienen diferentes valores, aspectos y propiedades, es decir, coque de aguja, coque esponja y coque de tiro. El coque de aguja es la calidad más alta de las tres variedades. El coque de aguja, después de un tratamiento térmico adicional, tiene una alta conductividad eléctrica (y un bajo coeficiente de expansión térmica) y se utiliza en la producción de acero de arco eléctrico. Tiene un contenido relativamente bajo en azufre y metales y se produce con frecuencia de algunos de los materiales de alimentación del coquizador de mayor calidad que incluyen materiales de alimentación más aromáticos tales como aceites en suspensión y de decantación procedentes de craqueadores catalíticos y alquitranes de craqueo térmico. Típicamente, no se forma por la coquización retardada de alimentaciones de aceite residual.

Existen también descriptores adicionales de coque también, aunque son menos comunes. Por ejemplo, un coque arenoso es un coque que después del corte se ve a simple vista muy parecido a arena negra gruesa de playa.

En una realización, los materiales de alimentación de aceite residual incluyen, pero no se limitan a los residuos de la destilación atmosférica y al vacío de crudos de petróleo o la destilación atmosférica o de vacío de aceites pesados, aceites residuales reducidos en viscosidad, alquitranes de unidades de desasfaltado, líquidos de carbón, petróleo de esquisto o combinaciones de estos materiales. También pueden emplearse betunes pesados de cabeza atmosféricos y de vacío. Materiales de alimentación utilizados típicamente en la coquización retardada son materiales hidrocarbonados de alto punto de ebullición con una gravedad API de 20° o menos, y un contenido de Residuo de Carbono Conradson de 0 a 40 por ciento en peso.

Aceites residuales de vacío se caracterizan por una serie de parámetros, incluyendo sus distribuciones del punto de ebullición. La distribución punto de ebullición se puede obtener mediante una destilación física en un laboratorio, pero este tipo de análisis es costoso de realizar. Otro método para determinar la distribución de punto de ebullición es utilizar técnicas de cromatografía de gases especializadas que se han desarrollado para la industria petrolera. Uno de estos métodos GC es la Destilación Simulada a Alta Temperatura (HTSD). Este método se describe por D.C. Villalanti, et al. en "High-temperature Simulates Distillation Applications in Petroleum Characterization" en la Enciclopedia de Química Analítica, R.A. Meyers (Comp.), págs. 6726-6741 John Wiley, 2000, y se ha encontrado que es eficaz para la caracterización de las distribuciones del punto de ebullición de residuos de vacío. Las distribuciones puntuales de ebullición se reseñan en % en peso frente a punto equivalente de ebullición atmosférica (AEBP) y se reseñan en incrementos de 1% en peso.

La destilación al vacío es bien conocida en la industria. Un cierto número de variables afecta a la distribución del punto de ebullición de las colas de la unidad de destilación de vacío. Dado que las refinerías tienden a tratar de impulsar un flujo cada vez mayor a través de las unidades existentes, sin embargo, las distribuciones de punto de

ebullición de las colas de vacío tienden a recoger un mayor porcentaje de los componentes de puntos de ebullición más bajos.

Se ha encontrado inesperadamente por parte de los autores de esta invención que los componentes que están contenidos en un aceite residual virgen que hierven entre 900°F (482,22°C) y 1040°F (560°C) pueden tener una influencia significativa sobre la morfología del coque del coquizador retardado que están presentes en una abundancia en exceso de 10% en peso de toda la alimentación virgen.

Específicamente, se ha encontrado que cuando un aceite residual, que de otro modo haría que coque de tiro, tiene la fracción de 900°F a 1040°F (482,22°C a 560°C) en exceso de 10% en peso hará un coque de transición, o un tiro unido, y puede tener un porcentaje apreciable de tambores calientes cuando se coquiza bajo condiciones del coquizador retardado "típicas", p. ej., DOT = 820°F, DOP = 15 a 35 psig (103,42 a 241,32 kPag), y la relación de reciclaje de menos del 10%, en donde DOT es la temperatura de salida del tambor y DOP es la presión de salida del tambor.

Se ha encontrado que mediante la reducción de la fracción de 900°F a 1040°F (482,22°C a 560°C) el material AEBP a menos de 10% en peso empuja la morfología del coque de nuevo a una morfología del coque menos unida y menos auto-soportante.

Cortes profundos de aceites residuales de este tipo se pueden obtener por cualquier medio disponible en una refinería de petróleo. Un medio está representado en la Figura 1 de esta memoria, en donde las colas del aceite residual atmosféricas son conducidas a través de la tubería 19 a través de un horno 1, en donde se calientan a una temperatura de 700°F a 800°F (371,11°C a 426,67°C), luego se envían a través de la tubería 20 a la torre de destilación de vacío 2 en donde material no condensable, tal como vapor de agua y cualquier pequeña cantidad de productos finales ligeros restantes se recogen por la parte superior a través de la tubería 6, preferiblemente mediante el uso de un sistema eyector (no mostrados). Un corte de gasóleo de vacío pesado se separa a través de la tubería 5. Un corte intermedio se separa a través de la tubería 4, en donde se combina con las colas de vacío de la tubería 3 y se conduce a separador exterior 7, en donde una corriente más ligera, tal como una que contiene al menos una fracción de cualquier gasóleo restante, es separada mediante el uso de vapor de agua inyectado a través de la tubería 8 y es enviada de nuevo a la torre de destilación de vacío a través de la tubería 80. Las colas de aceite residual de vacío separados son conducidas entonces, a través de la tubería 9, a un coquizador retardado en el que se introducen típicamente cerca de la parte inferior del fraccionador principal 10, aunque pueden ser alimentadas directamente al horno del coquizador 11. Las colas de la tubería 100 del fraccionador principal se alimentan al horno del coquizador en donde destilado de reciclaje se introduce a través de la tubería 12. Se puede introducir cualquier aditivo que ayude en la reacción de coquización deseada a través de la tubería 13. La corriente de aceite residual se calienta en un horno 11 del coquizador a temperaturas de coquización y luego es enviada a través de la tubería 14 a uno o más tambores del coquizador (no mostrados).

La figura 2 de esta memoria muestra otro esquema de procedimiento preferido para obtener una alimentación de aceite residual de vacío de corte profundo para producir coque de tiro que en esencia fluye libremente en un coquizador retardado. El esquema de proceso es similar al mostrado en la Figura 1 de esta memoria, excepto que el corte intermedio retirado de la torre de destilación 2 es conducido a través de la tubería 50 y se combina con colas de destilación de vacío en la tubería 55 y es enviado a través del horno separador externo 15 para recalentar a sustancialmente la misma temperatura que la de horno 1. La corriente de corte de las colas/intermedia de vacío recalentada es conducida a través de la tubería 60 al separador externo 7.

El inconveniente de los aceites residuales de corte más profundo, sin embargo, es que tienden a ensuciar el horno del coquizador más rápidamente que los aceites residuales de corte menos profundo, y esto un potencial de débito económico, ya que esto puede aumentar la frecuencia de limpieza del horno, que a su vez reduce el rendimiento global de la unidad del coquizador. Para mitigar la mayor tendencia al ensuciamiento del aceite residual de vacío de corte más profundo, una corriente de destilado se puede añadir a la alimentación del coquizador. La distribución del punto de ebullición de la corriente de reciclaje de destilado es tal que es un mitigador eficaz del ensuciamiento del horno, pero su punto final es lo suficientemente bajo como para no afectar a la morfología del coque. Un ejemplo de esto sería una corriente de destilado del coquizador con un intervalo de ebullición de 450°F a 750°F (232,22°C a 398,89°C).

La alimentación de aceite residual bombeada a un calentador a una presión de 50 a 550 psig (344,74 a 3792,12 kPag), en donde se calienta a una temperatura de 480°F (248,89°C) a 520°F (271,11°C). Se descarga entonces en una zona de coquización, típicamente un tambor del coquizador orientado verticalmente y aislado través de una entrada en la base del tambor. Habitualmente, la presión en el tambor es relativamente baja, tal como 15 a 80 psig (103,42 a 551,58 kPag) para permitir que los volátiles sean separados por la parte superior. Temperaturas de funcionamiento típicas del tambor oscilarán entre 410°C y 475°C. El material de alimentación caliente craquea térmicamente durante un período de tiempo (el "tiempo de coque") en el tambor del coquizador, liberando componentes volátiles compuestos principalmente de productos hidrocarbonados, que se elevan continuamente a través de la masa de coque y se recogen por la parte superior. Los productos volátiles se envían a un fraccionador

5 del coquizador para la destilación y la recuperación de los gases del coquizador, gasolina, gasóleo ligero y gasóleo pesado. En una realización, una parte del gasóleo pesado del coquizador presente en la corriente de producto introducida en el fraccionador del coquizador puede ser capturada para su reciclaje y puede combinarse con la alimentación de reciente aportación (componente de alimentación del coquizador), formando de este modo la carga del calentador del coquizador u horno del coquizador. Además de los productos volátiles, la coquización retardada también forma un producto de coque sólido.

10 La morfología del lecho de coque se describe típicamente en términos simplificados tales como coque esponja, coque de tiro, coque de transición y coque de aguja. El coque esponja, como su nombre indica, tiene una apariencia similar a una esponja con poros y burbujas de diverso tamaño "congelados en" una matriz de coque sólido. Un atributo clave del coque esponja producido mediante condiciones de funcionamiento del coquizador rutinarias es que el coque es auto-soportante y típicamente no caerá de la parte inferior de un tambor del coquizador no tapado que típicamente tiene un diámetro de 6 pies (1,83 m).

15 La cabeza del tambor del coquizador se puede separar de forma manual o mediante el uso de una válvula de corredera estrangulada. El coque de aguja se refiere a un coque especial que tiene una estructura anisotrópica única. La preparación de coque cuyo componente principal es coque de aguja se conoce por los expertos en la técnica y no es objeto de esta invención.

20 El coque de tiro es un tipo distintivo de coque. Se compone de partículas sustancialmente esféricas individuales que se asemejan a BBs. Estas partículas individuales oscilan desde sustancialmente esféricas a ligeramente elipsoidales con diámetros medios de 1 mm a 10 mm. Las partículas pueden ser agregadas para formar partículas de mayor tamaño, p. ej., del tamaño de pelotas de tenis a un balón de baloncesto o tamaños mayores. El coque de tiro a veces puede migrar a través del lecho de coque y a las tuberías de drenaje del fondo del tambor del coquizador y ralentizan, o incluso bloquean, el proceso de drenaje de agua de enfriamiento rápido. Mientras que el coque de tiro tiene un valor económico más bajo que el coque esponja, que es el producto deseado de coque para los fines de esta invención, debido a que su facilidad de separación del tambor del coquizador resulta en el aumento efectivo de la capacidad del proceso que más que compensa su válvula económica reducida.

25 A veces parece que hay un material aglutinante presente entre las partículas de coque de tiro individuales, y un coque de este tipo se conoce a veces como el coque de "tiro unido". Dependiendo del grado de unión en el lecho de coque de tiro, el lecho puede no ser auto-soportante, y puede fluir fuera del tambor cuando se abre el tambor. A esto se puede aludir como "caída" o "avalancha" y, si inesperado, puede ser peligroso para el personal operativo y también puede dañar el equipo.

30 La expresión "coque de transición" se refiere a coque que tiene la morfología entre la de coque esponja y coque de tiro. Por ejemplo, el coque que tiene un aspecto físico más parecido a una esponja, pero con evidencia de pequeñas esferas de tiro que apenas está empezando a formar partículas discretas en un tipo de coque de transición.

35 Los lechos de coque no están necesariamente formados todos de un mismo tipo de morfología de coque. Por ejemplo, el fondo de un tambor de coque puede contener grandes agregados de tiro, pasando a una sección de coque de tiro suelto, y finalmente tienen una capa de coque rica en esponja en la parte superior del lecho de coque. Hay descriptores adicionales para el coque, aunque son menos comunes. Estos descriptores adicionales incluyen: coque arenoso que es un coque que después del corte se ve a simple vista muy parecido a arena negra gruesa de playa; y coque de aguja que se refiere a una especialidad de coque que tiene una estructura anisotrópica única. La preparación de coque, cuyo componente principal es el coque de aguja, es bien conocida para aquellos que tienen una experiencia ordinaria en la técnica y no es un objeto de esta invención.

40 La expresión "libremente fluyente", tal como se utiliza en esta memoria, significa que 500 toneladas (508,02 Mg) de coque, más su agua intersticial en un tambor del coquizador se pueden drenar en menos de 30 minutos a través de una abertura de diámetro de 60 pulgadas (152,4 cm).

45 Se ha descubierto que se puede producir coque de tiro en esencia libremente fluyente poniendo en práctica la presente invención asegurando que la alimentación de aceite residual sea una que tenga un punto de ebullición inicial sustancialmente mayor que aceites residuales utilizados convencionalmente para la coquización retardada. Tal como se mencionó anteriormente, alimentaciones de aceite residual para la coquización retardada típicamente tienen un punto de ebullición inicial de 500°C a 526°C, pero las alimentaciones de aceite residual de la presente invención que tienen un punto de ebullición inicial de 549°C a 566°C producirán de forma inesperada coque de tiro más que coque esponja.

50 Se pueden emplear en el proceso adyuvantes de procesamiento de coque convencionales, incluyendo un agente antiespumante, por ejemplo una coquización retardada en la que un material de alimentación de aceite residual es soplado con aire a un punto de reblandecimiento diana tal como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 3.960.704. Mientras que el coque de tiro ha sido producido por métodos convencionales, típicamente es aglomerado hasta tal grado que se necesita una tecnología de chorro de agua para su separación. Se emplean aditivos para proporcionar la formación del coque de tiro deseado, en esencia libremente fluyente.

Está dentro del alcance de esta invención el uso de un aditivo adecuado para ayudar en la formación de coque de tiro, preferiblemente coque de tiro en esencia libremente fluente. En una realización, el aditivo es un metal soluble orgánico tal como un naftenato de metal o un acetilacetato de metal, incluidas mezclas de los mismos. Metales preferidos son potasio, sodio, hierro, níquel, vanadio, estaño, molibdeno, manganeso, aluminio, cobalto, calcio, magnesio y mezclas de los mismos. Se prefieren potasio, sodio, hierro, aluminio y calcio. Se pueden utilizar aditivos en forma de especies presentes de forma natural en la corriente de la refinería. Para aditivos de este tipo, la corriente de la refinería puede actuar como un disolvente para el aditivo, lo cual puede ayudar en la dispersión del aditivo en la alimentación de aceite residual. Aditivos presentes de forma natural en corrientes de la refinería incluyen níquel, vanadio, hierro, sodio, y mezclas de los mismos presentes de forma natural en determinados aceites residuales y fracciones de aceites residuales (es decir, ciertas corrientes de alimentación). La puesta en contacto del aditivo y la alimentación puede llevarse a cabo mediante la mezclado de una fracción de alimentación que contiene especies de aditivos (incluyendo fracciones de alimentación que contienen de forma natural tales especies) en la alimentación.

En otra realización, el aditivo que contiene metales es un sólido finamente molido con una superficie específica elevada, un material natural de elevada superficie específica o un aditivo productor de partículas finas/semillas. Materiales de elevada superficie específica de este tipo incluyen sílice de pirólisis y alúmina, multas del craqueador catalítico, finos del craqueador catalítico, finos del ciclón FLEXICOKER, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, tierra de diatomeas, arcillas, silicato de magnesio, cenizas volantes que contienen vanadio y similares. Los aditivos se pueden utilizar solos o en combinación.

Está dentro del alcance de esta invención utilizar un aditivo exento de metales. Ejemplos no limitantes de aditivos sustancialmente exentos de metales que se pueden utilizar en la práctica de la presente invención incluyen azufre elemental, sólidos sustancialmente exentos de metales de elevada superficie específica tales como cáscaras de arroz, azúcares, celulosa, carbones molidos, neumáticos de automóviles molidos. Otros aditivos incluyen óxidos inorgánicos tales como sílice de pirólisis y alúmina; sales de óxidos tales como silicato de amonio y ácidos minerales tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, y sus anhídridos ácidos.

Preferiblemente, se añade una especie cáustica al material de alimentación del coquizador de aceites residuales. Cuando se utiliza, la especie cáustica puede añadirse antes, durante o después de calentar en el horno del coquizador. La adición de la especie cáustica reducirá el índice de acidez total (TAN) del material de alimentación del coquizador de aceite residual y también convertirá ácidos nafténicos en naftenatos metálicos, p. ej., naftenato sódico.

La dispersión uniforme del aditivo en la alimentación de aceite residual de vacío es deseable para evitar zonas heterogéneas de formación de coque de tiro. La dispersión del aditivo se consigue por cualquier número de maneras, por ejemplo mediante la solubilización del aditivo en el aceite residual de vacío, o mediante la reducción de la viscosidad del aceite residual de vacío antes de la mezcla en el aditivo, p. ej., mediante calentamiento, adición de disolvente, uso de agentes organometálicos, etc. Se puede emplear una mezclado de alta energía o el uso de dispositivos de mezclado estáticos para ayudar a la dispersión del agente aditivo.

Se utilizó un microscopio óptico de polarización en los ejemplos (ilustrado en las figuras 1 y 2) para comparar y contrastar estructuras de muestras de coque verde (es decir, coque no calcinado).

A escala macroscópica, es decir, en una escala que es fácilmente evidente a simple vista, esponja de petróleo y coques verdes son bastante diferentes - esponja tiene una apariencia similar a una esponja porosa y coque de tiro tiene una apariencia de racimo esférico. Sin embargo, bajo aumento con un microscopio óptico o microscopio óptico polarizado, se pueden ver las diferencias adicionales entre diferentes muestras de coque verde, y éstas dependen de la magnitud de ampliación.

Por ejemplo, utilizando un microscopio óptico polarizado, con una resolución baja, en donde son discernibles características de 10 micrómetros, coque esponja aparece muy anisotrópico, el centro de una esfera de coque de tiro típica aparece mucho menos anisotrópico y la superficie de una esfera de coque de tiro aparece bastante anisotrópica.

A resoluciones más altas, p. ej., en donde son discernibles características de 0,5 micrómetros (esto está cerca del límite de la resolución de la microscopía óptica), una muestra de coque esponja verde sigue apareciendo muy anisotrópico. Se revela ahora que el centro de una esfera de coque de tiro en esta resolución tiene una cierta anisotropía, pero la anisotropía es mucho menor que la observada en la muestra de coque esponja.

Cabe señalar que la anisotropía óptica aquí comentada no es la misma que "anisotropía térmica", una expresión conocida por los expertos en la técnica de coquización. Anisotropía térmica se refiere a las propiedades térmicas de coque a granel tales como coeficiente de expansión térmica, que se mide típicamente en coques que han sido calcinados y se han fabricado en electrodos.

Está dentro del alcance de esta invención utilizar un aditivo exento de metales para estimular la producción de coque libremente fluente, preferiblemente coque de tiro libremente fluente. Ejemplos de aditivos exentos de metales no

## ES 2 550 260 T3

limitantes incluyen azufre elemental, sólidos sustancialmente exentos de metales de elevada superficie específica tales como cáscaras de arroz, azúcares, celulosa, carbones molidos, neumáticos de automóviles molidos; óxidos inorgánicos tales como sílice de pirolisis y alúmina; sales de óxidos tales como silicato de amonio y ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y anhídridos de ácido.

- 5 La presente invención se entenderá mejor por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes que se presentan con fines ilustrativos.

### EJEMPLO

10 Un aceite residual de vacío se produce en una refinería y ha tenido el producto sobre-vaporizado de vacío reincorporado en él. La refinería está incrementando el rendimiento y, por consiguiente, la distribución de punto de ebullición del aceite residual está teniendo una cantidad incrementada de la porción más ligera. El residuo de vacío tiene una gravedad API de 3.7, contiene 5,4% en peso de S, y 10,0% en peso de hidrógeno. La distribución del punto de ebullición del extremo frontal, según se determina por HTSD, es como sigue en la columna titulada "residuo de vacío caso base" en la tabla que figura a continuación.

TABLA

15

	<b>Aceite Residual de Vacío de Caso Base</b>	<b>Aceite residual con destilación de vacío de segunda fase</b>
HSTD % en peso	AEBP; Gr. F (Gr. C)	AEBP; Gr. F (Gr. C)
IBP	554 (290)	910 (487,78)
1	698 (370)	954 (512,22)
2	813 (433,89)	986 (530)
3	858 (458,89)	1003 (539,44)
4	888 (475,56)	1016 (546,67)
5	911 (488,33)	1027 (552,78)
6	929 (498,33)	1036 (557,78)
7	944 (506,67)	1045 (562,78)
8	957 (513,89)	
9	969 (520,56)	
10	980 (526,67)	
11	990 (532,22)	
12	999 (537,22)	
13	1007 (541,67)	
14	1016 (546,67)	
15	1024 (551,11)	
16	1032 (555,56)	
17	1039 (559,44)	
% en peso 1382 – Gr. F (750°C)	79,9	73,6

20 El residuo contiene 12% en peso de material a 900°F hasta 1040°F (482,22°C a 560°C). El aceite residual de caso base se coquiza en un coquizador de planta piloto con una temperatura de la parte superior del tambor de 820°F (437,78°C), una presión de la parte superior del tambor de 15 psig (103,42 kPag) y reciclaje cero. El coque producto tiene una morfología unida que aparece altamente fusionada a lo largo del lecho. El examen al microscopio del coque bajo luz polarizada transversal revela generalmente pequeños dominios (10-20 micras) con un mosaico tosco (5-10 micras). El porcentaje de coque de tiro mediante la técnica micrográfica se estima en el 25%. Mediante una relación conocida con un coquizador a escala comercial, se proyecta que este coque produciría un tiro unido que sería auto-soportante en el tambor de coque a escala comercial.

25 El aceite residual del caso base tiene entonces una destilación de vacío de segunda fase que separa una porción de los componentes más ligeros. La distribución del punto de ebullición del residuo después de la destilación se muestra en la columna de la derecha de la tabla, es decir, después de la destilación de vacío de segunda fase, el residuo contiene 7% peso de material a 900°F hasta 1040°F (482,22°C a 560°C).

30 El aceite residual de corte más profundo se coquiza en el coquizador de planta piloto con una temperatura de la parte superior del tambor de 820°F (437,78°C), una presión de la parte superior del tambor de 15 psig (103,42 kPag) y reciclaje cero. El producto coque es 80% de coque de tiro. El examen microscópico del coque bajo luz polarizada transversal revela generalmente un mosaico medio/grueso (2-10 micras). El porcentaje de coque de tiro mediante la técnica micrográfica se estima en el 75%. Mediante una relación conocida con un coquizador a escala comercial, se proyecta que este coque produciría un tiro relativamente suelto que no sería auto-soportante en el tambor de coque a escala comercial.

35

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de coquización retardada que comprende:
- preparar un aceite residual de vacío y combinar con una corriente de reciclaje de destilado;
  - conducir dicha mezcla a una zona de calentamiento en la que se calienta a una temperatura de coquización eficaz; y
  - conducir dicha mezcla calentada desde dicha zona de calentamiento a una zona de coquización en donde los productos de vapor se recogen de la parte superior y con lo que se forma coque con una incidencia reducida de los tambores calientes y de una naturaleza relativamente libremente fluyente,
- en el que el aceite residual de vacío tiene menos de 10% en peso de material que hierve a 900 hasta 1040°F (482,22°C a 560°C) medido por HTSD (Destilación Simulada a Alta Temperatura) y la corriente de reciclaje de destilado tiene un intervalo de ebullición dentro del intervalo de 450°F a 750°F (232,22°C a 398,89°C) y está en el intervalo de 0 a 7 por ciento en volumen.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que se introduce un aditivo en el material de alimentación, ya sea antes del calentamiento o justo antes de su introducción en el recipiente de coquización, aditivo que es un aditivo que contiene metales soluble orgánico, insoluble orgánico o no orgánico que es eficaz para la formación de coque en esencia libremente fluyente.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el metal del aditivo se selecciona del grupo que consiste en potasio, sodio, hierro, níquel, vanadio, estaño, molibdeno, manganeso, cobalto, calcio, magnesio, aluminio y sus mezclas.
4. El proceso de coquización retardada de cualquier reivindicación precedente, en el que el reciclaje de destilación está en el intervalo de 0 a 3,5 por ciento en volumen.
5. El proceso de coquización de cualquier reivindicación precedente, en el que una válvula de corredera manual o automatizada está situada en el fondo de la zona de coquización.

FIGURA 1

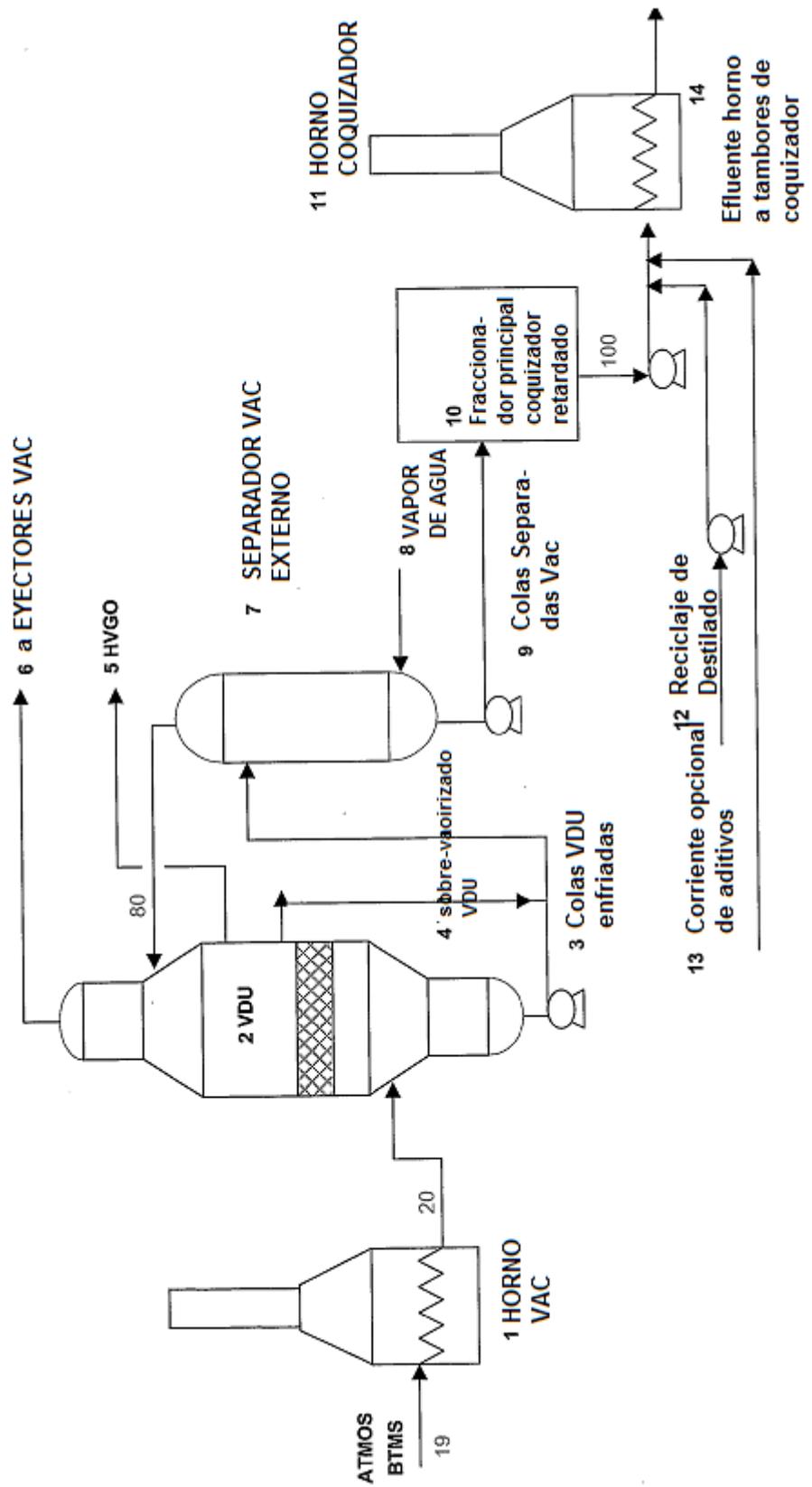




FIGURA 3

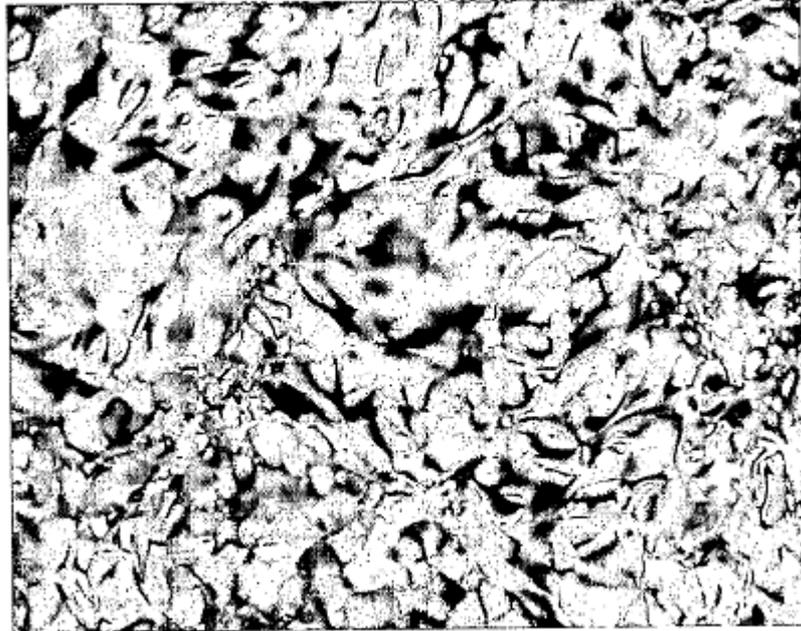


FIGURA 4

