

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 802**

51 Int. Cl.:

**C10G 9/12** (2006.01)

**C10G 9/16** (2006.01)

**C10G 75/04** (2006.01)

**B01D 19/04** (2006.01)

**C10G 70/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2002 PCT/IN2002/000196**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2004 WO04007642**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2002 E 02783511 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 1525288**

54 Título: **Procedimiento de reducción de espuma en un fraccionador primario**

30 Prioridad:

**16.07.2002 US 196725**

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

**23.11.2016**

73 Titular/es:

**DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.  
(100.0%)**

**DORF KETAL TOWERS, D MONTE LANE,  
ORLEM, MALAD (WEST)  
MUMBAI 400 064, MAHARASHTRA, IN**

72 Inventor/es:

**SUBRAMANIYAM, MAHESH y  
PERUMANGODE, NEELAKANTAN, RAMASWAMY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 590 802 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

Procedimiento de reducción de espuma en un fraccionador primario

### Antecedentes y sumario de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de operación de un fraccionador primario, también denominado torre de inactivación, en una planta de etileno con agentes anti-suciedad, en particular desespumantes.

10 En la fabricación de productos de hidrocarburos ligeros tales como etileno, se craquean los hidrocarburos pesados tales como nafta o diesel en dispositivos de calentamiento de pirolisis a temperaturas de aproximadamente 850 °C para formar mezclas de moléculas más pequeñas que incluyen, pero no de forma limitativa, etileno, propileno y butadieno. Dichas mezclas, denominadas comúnmente gases craqueados, se enfrían en diversas etapas de una planta de etileno hasta que se separan en la sección de fraccionamiento de la planta de etileno.

15 Durante la recuperación de calor primario, los gases craqueados pasan a través de, y se enfrían, una serie de intercambiadores de calor, también denominados intercambiadores de línea de transferencia, antes de la inactivación con aceite pesado. Este aceite pesado, que se conoce como aceite de inactivación o aceite de inactivación de parte inferior, se acumula en la parte inferior del fraccionador primario. El fraccionador primario contiene componentes variables de especies de aceite combustible que varían desde la parte inferior de la columna hasta el comienzo de lo que se denomina sección de rectificación de la columna. La sección de rectificación de la columna es susceptible de problemas graves de deposición de suciedad con respecto a especies tales como estireno, indeno, di-vinil benceno, alfa-metil estireno, derivados de indeno, naftaleno y otros derivados de compuestos cíclicos superiores.

20 Los productos de polimerización de estas especies se depositan a una velocidad muy rápida no solo sobre las superficies de bandeja superiores, sino también en las superficies de bandeja inferiores. Debido a este problema de deposición de suciedad, se ha experimentado un aumento de la disminución de presión de la columna junto con una reducción de las eficacias de fraccionamiento.

25 Por consiguiente, la calidad de la gasolina que condensa en la torre de agua de inactivación y también la calidad del aceite de combustible preparado a partir del sistema se ven afectadas de forma negativa. Normalmente, el problema de deposición de suciedad en la sección de rectificación también viene acompañado de un pobre control de la viscosidad en la parte inferior de la torre de inactivación, debido a las operaciones inapropiadas del fraccionador primario. La deposición de las especies de suciedad, comúnmente polímeros, obstruye el flujo de líquido y vapor al interior del fraccionador y debido al área superficial reducida disponible, el entorno es conductor con respecto a una mayor generación de espuma/burbujas en la columna. La presencia de espuma además aumenta la disminución de presión y tiene como resultado un atrapamiento de los productos de punto de ebullición elevado para dar lugar a productos más ligeros y viceversa. Debido a la excesiva formación de espuma, la disminución de presión de la columna aumenta muy rápidamente y es el motivo principal para las menores eficacias de la unidad.

35 El documento US 5 800 738 describió un procedimiento de inhibición de espuma en petróleos crudos que quedan tras las etapas normales de procesado de refinería mediante adición de polisobutileno en un punto que experimenta formación de espuma. El documento US 5 985 940 describe un procedimiento para inhibir la deposición de suciedad en fraccionadores primarios mediante la adición de una resina de fenol-formaldehído a una corriente de hidrocarburos.

40 A medida que continúa la deposición de suciedad, la velocidad de formación de espuma también aumenta en la columna, dando como resultado que los operadores de planta tienen que reducir las velocidades de alimentación de la unidad de manera significativa y, finalmente, detener el funcionamiento de la planta para limpieza del fraccionador primario.

45 Los presentes inventores proporcionan un procedimiento para operar fraccionadores primarios que se obstruyen debido a la deposición de polímero, mediante la proporción de un agente químico para ampliar la longitud del fraccionador primario.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra los datos del Ejemplo 1 en los que la velocidad de alimentación, la velocidad de reflujo y la presión de columna de una columna de fraccionamiento primario se representan gráficamente frente a tiempo.

50 La Figura 2 ilustra los datos del Ejemplo 2 recogidos en los que se representa una presión de columna para una torre de inactivación frente a tiempo.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención incluye procedimientos para reducir la espuma en fraccionadores primarios que están experimentando eficacias de operación menores debido a los depósitos de especies de hidrocarburos polimerizadas. La invención comprende la etapa de añadir una cantidad reductora de espuma de una composición de reducción de

espuma en el fraccionador primario. La reducción de espuma se logra de modo que se mejora la eficacia de operación del procedimiento en base a los parámetros de operación que incluyen, pero no de forma limitativa, relación de contacto líquido-gas, temperaturas superior de producto, diferenciales de presión, gasolina destilada a temperatura final o sus combinaciones.

- 5 La composición de reducción de espuma preferida es un polisiloxano. Un polisiloxano representativo útil en la presente invención es dimetilpolisiloxano. Esto es una sustancia química disponible comercialmente que se puede adquirir, por ejemplo, en Dorf Ketal Chemicals India Pvt. Ltd. Otras composiciones de reducción de espuma apropiadas incluyen, no de forma limitativa, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, etoxilatos de ácido graso, poli-iso-butilenos y ésteres de ácido graso. Los ejemplos apropiados de estos compuestos también se encuentran disponibles en Dorf Ketal Chemicals India Pvt. Ltd.

10 La composición de reducción de espuma se puede añadir al procedimiento en forma pura, o en cualquier disolvente apropiado. Los disolventes representativos pueden ser de naturaleza aromática e incluyen, no de forma limitativa, tolueno, xileno, nafta. Es preferible que la composición de reducción de espuma se aplique bien aguas arriba del punto particular que experimenta los problemas de obstrucción o bien directamente sobre el punto del problema de formación de espuma. Específicamente, la composición de reducción de depósitos se puede añadir de forma continua o periódicamente al reflujo del fraccionador primario. Los fraccionadores primarios pueden incluir por sí mismos componentes internos que incluyen bandejas rizadas, bandejas de tamiz, bandejas de recubrimiento de burbujas, bandejas de válvulas.

15 El polisiloxano preferido descrito anteriormente se puede aplicar al procedimiento en concentraciones de uso final que varían de un 0,0001 % a un 0,1 %, siendo de un 0,0005 % a un 0,0025 % el intervalo preferido (todos los porcentajes de la presente memoria están expresados en base de peso/peso). Estos porcentajes se convierten en tasas de dosificación de trabajo de 1 parte por millón con respecto a 1000 partes por millón de hidrocarburos. Las dosificaciones específicas se pueden determinar por medio de las condiciones existentes en el procedimiento particular. Aunque se proporciona el intervalo más preferido para un polisiloxano, se comprende que la presente invención no se encuentra limitada por el compuesto específico o la concentración explicada en la presente memoria. Además, se prevé que la presente invención se pueda aplicar al procedimiento junto con otros agentes de tratamiento de hidrocarburos tales como composiciones inhibitoras de corrosión.

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar más claramente la presente invención, y aunque son ilustrativos, no se pretende su interpretación en modo alguno como limitantes del alcance de la presente invención.

### 30 **Ejemplo 1**

Una planta de producción de etileno que utiliza nafta en la producción de hidrocarburos ligeros que incluyen etileno, propileno y butadieno, experimentó deposición de suciedad del fraccionador primario, lo cual tuvo como resultado la reducción de las eficacias de columna incluso cuando se operó a unas velocidades de alimentación menores de lo normal. Considerando la pérdida de eficacias de columna indicada por la mayor disminución de presión en la columna y mayor temperatura final de destilación de gasolina, incluso a velocidades de alimentación de planta reducidas un 20 %, los operadores de la planta contemplaron la parada de la unidad para la limpieza de la columna.

40 No obstante, la presente invención se llevó a la práctica en el procedimiento respectivo con el fin de lograr parámetros operaciones aceptables y que la utilidad de la presente invención quedara demostrada. Se inyectó un agente anti-formación de espuma que comprendía un polisiloxano junto con el reflujo en la columna. El agente particular fue dimetilpolisiloxano disponible en Dorf Ketal Chemicals India Pvt. Ltd. y se alimentó en la columna para lograr una concentración de trabajo de aproximadamente 100 partes por millón.

45 En pocas horas de uso del agente anti-formación de espuma, se redujo la disminución de presión de la columna como se muestra en la Figura 1. Se observó que durante la condición de obstrucción, la temperatura final de destilación de gasolina había aumentado 20 °C, lo cual se vio reflejado en el color de la respectiva gasolina. La condición obstruida tuvo como resultado una gasolina de color amarronado, al contrario que la gasolina que normalmente tiene una coloración verde amarillenta. Tras inyectar el compuesto de polisiloxano en el reflujo, los operadores de la planta posteriormente observaron que el color de la gasolina se restableció hasta su color verde amarillento normal, junto con la reducción de gasolina destilada a temperatura final que indica la mejora de las operaciones de columna.

50 La Figura 1 ilustra los datos asociados a este experimento en el que se proporciona el tiempo en el eje X y los kilogramos por hora de velocidad de alimentación y masa de reflujo en el eje Y a mano izquierda. Además, la disminución de presión en kilogramos por centímetro<sup>2</sup> se proporciona en el eje Y a mano derecha. Se midió la presión de la columna como se indica en el eje X. Una reducción drástica de la presión de la columna resulta evidente a partir de los datos presentados en forma gráfica.

### 55 **Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)**

Una planta experimentó problemas de deposición de suciedad debido a una mayor disminución de presión de la columna. La disminución de presión en esta planta operó a valores normales de 0,07 a 0,08 kilogramos por

centímetro<sup>2</sup>. No obstante, los problemas de deposición de suciedad tuvieron como resultado valores muy elevados que variaron de 0,135 a 0,15 kilogramos por centímetro<sup>2</sup>. Con el problema de la deposición de suciedad, se observaron tasas de reflujo y tasas de alimentación reducidas aunque la disminución de presión en la columna permaneció elevada.

5 Con el fin de evitar una parada costosa de la instalación de fabricación, los operadores de la planta utilizaron la presente invención, en la que se inyectó polisiloxano en la torre de aceite de inactivación a una velocidad de inyección de 10 a 20 partes por millón, basado en las velocidades de reflujo de la columna. El polisiloxano específico utilizado fue idéntico al del Ejemplo 1.

10 En horas después de la inyección inicial del agente anti-formación de espuma, los operadores observaron la presión de columna reducida hasta un valor de aproximadamente 0,109 kilogramos por centímetro<sup>2</sup>, al tiempo que las velocidades de alimentación mejoraron desde 175 toneladas por hora de nafta hasta 184 toneladas por hora de nafta. Durante el mismo período, las velocidades de reflujo aumentaron desde 20 toneladas por hora hasta 30 toneladas por hora. La mejora en las operaciones de columna se muestran en la Figura 2, en la que se indican los tiempos de toma de muestra a lo largo del eje X y las presiones de columna en kilogramos por centímetro<sup>2</sup> en el eje Y.

15 Aunque a invención se ha descrito con referencia a las realizaciones preferidas, los expertos en la técnica apreciarán que se pueden llevar a cabo determinadas sustituciones, alteraciones y omisiones sin apartarse del espíritu de la invención. Por consiguiente, se entiende que la descripción anterior es únicamente a modo de ejemplo y no debería limitar el alcance de la invención explicado en las siguientes reivindicaciones.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de operación de un fraccionador primario con deposición de suciedad en una planta de etileno que experimenta formación de espuma o burbujas por reducción de deposición de suciedad y formación de espuma/burbujas y reduciendo su disminución de presión en columna, que comprende las etapas de:

5 (a) alimentar gas craqueado al fraccionador primario, en el que

(i) el fraccionador primario experimenta una deposición de suciedad severa en su sección de rectificación;

(ii) en el que la deposición de suciedad severa es el resultado de una deposición muy rápida de uno o más compuestos de suciedad seleccionados del grupo que consiste en polímeros de estireno, indeno, divinilbenceno, alfa-metilestireno, indenos, naftaleno, compuestos cíclicos superiores y sus combinaciones;

10 (iii) en el que la deposición de suciedad severa ha sido provocada no solo en las superficies de bandeja superiores, sino también en las superficies de bandeja inferiores, lo cual da como resultado una mayor disminución de presión en la columna junto con sus eficacias operacionales menores; y

15 (iv) en el que la deposición de suciedad severa debida a la deposición muy rápida de las especies de suciedad también da como resultado una mayor y excesiva formación de espuma/burbujas que, a su vez, da como resultado un aumento adicional y muy rápido de la disminución de presión en columna y, de este modo, menores eficacias de separación de la columna, como viene indicado por al menos una relación de contacto líquido-gas, velocidad de alimentación, velocidad de reflujo, temperatura superior del producto, gasolina destilada a temperatura final o diferencial de presión;

en el que, el procedimiento se **caracteriza por**

20 (b) añadir una composición de reducción de espuma al reflujo del fraccionador primario en una cantidad eficaz para reducir los depósitos de los compuestos de suciedad y para reducir

la formación de espuma/burbujas de la composición de reducción de espuma en la sección de rectificación del fraccionador primario mediante inyección de la composición de reducción de espuma junto con la corriente de reflujo, en el que:

25 (i) dicha composición de reducción de espuma está seleccionada del grupo que consiste en un polisiloxano, un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, un etoxilato de ácido graso, un poli-isobutileno, un éster de ácido graso; y

30 (ii) la adición de una composición de reducción de espuma de la manera anterior da como resultado una reducción de la deposición de suciedad mediante la reducción de los depósitos de los compuestos de suciedad y una reducción de la formación de espuma/burbuja, y una reducción de la disminución de presión en columna tal y como se observa mediante un cambio de color de la gasolina de color amarronado a su color verde amarillento normal y mediante eficacias operacionales mejoradas como viene indicado por al menos una relación de contacto líquido-gas, velocidad de alimentación, velocidad de reflujo, temperatura superior de producto, gasolina destilada a temperatura final o diferencial de presión; y de este modo, da

35 como resultado una prolongación del tiempo transcurrido entre dos paradas del proceso del fraccionador primario.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha composición de reducción de espuma se introduce en el fraccionador primario para lograr una dosificación dentro del intervalo de 0,01 partes por millón a 5.000 partes por millón.

40 3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 anteriores, en el que dicha composición de reducción de espuma se introduce continuamente en dicho fraccionador primario junto con la corriente de reflujo.

45 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 anteriores, en el que dicha composición de reducción de espuma se introduce periódicamente en dicho fraccionador primario junto con una corriente de reflujo.

5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición de reducción de espuma incluye además un disolvente seleccionado del grupo que consiste en tolueno, xileno y nafta.

50 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición de reducción de espuma es polisiloxano.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho polisiloxano es dimetil polisiloxano.

55 8. El uso de una composición de reducción de espuma en la operación de un fraccionador primario con deposición de suciedad en una planta de etileno que experimenta formación de espuma/burbujas reduciendo la deposición de suciedad y la formación de espuma/burbujas y reduciendo su disminución de presión en columna, en el que la composición de reducción de espuma se añade en un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) alimentar gas craqueado al fraccionador primario, en el que

- (i) el fraccionador primario experimenta una deposición de suciedad severa en su sección de rectificación;
- (ii) en el que la deposición de suciedad severa es el resultado de una deposición muy rápida de uno o más compuestos de suciedad seleccionados del grupo que consiste en polímeros de estireno, indeno, divinilbenceno, alfa-metilestireno, indenos, naftaleno, compuestos cíclicos superiores y sus combinaciones; y
- (iii) en el que la deposición de suciedad severa ha sido provocada no solo en las superficies de bandeja superiores, sino también en las superficies de bandeja inferiores, lo cual da como resultado una mayor disminución de presión en la columna junto con sus eficacias operaciones menores; y
- (iv) en el que la deposición de suciedad severa debida a la deposición rápida de las especies de suciedad también da como resultado una mayor y excesiva formación de espuma/burbujas que, a su vez, da como resultado un aumento adicional y muy rápido de la disminución de presión en la columna y, de este modo, eficacias de fraccionamiento de la columna más reducidas, como viene indicado por al menos una relación de contacto líquido-gas, velocidad de alimentación, velocidad de reflujo, temperatura superior del producto, gasolina destilada a temperatura final o diferencial de presión;

**caracterizado por**

(b) añadir una composición de reducción de espuma al reflujo del fraccionador primario en una cantidad eficaz para reducir los depósitos de los compuestos de suciedad y para reducir la formación de espuma/burbujas en la sección de rectificación del fraccionador primario mediante inyección de un agente anti-formación de espuma y antisuciedad junto con la corriente de reflujo, en el que:

- (i) dicha composición de reducción de espuma está seleccionada del grupo que consiste en un polisiloxano, un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, un etoxilato de ácido graso, un poli-isobutileno, un éster de ácido graso; y
- (ii) el uso de una composición de reducción de espuma de la manera anterior da como resultado una reducción de la deposición de suciedad mediante la reducción de los depósitos de los compuestos de suciedad y una reducción de la formación de espuma/burbujas, y una reducción de la disminución de presión en la columna tal y como se observa mediante un cambio de color de la gasolina de color amarronado a su color verde amarillento normal y mediante eficacias operacionales mejoradas como viene indicado por al menos una relación de contacto líquido-gas, velocidad de alimentación, velocidad de reflujo, temperatura superior de producto, gasolina destilada a temperatura final o diferencial de presión; y de este modo, da como resultado una prolongación del tiempo transcurrido entre dos paradas del proceso del fraccionador primario.

9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha composición de reducción de espuma se introduce en el fraccionador primario para lograr una dosificación dentro del intervalo de 0,01 partes por millón a 5000 partes por millón.

10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 y 9, en el que dicha composición de reducción de espuma se introduce continuamente en dicho fraccionador primario junto con la corriente de reflujo.

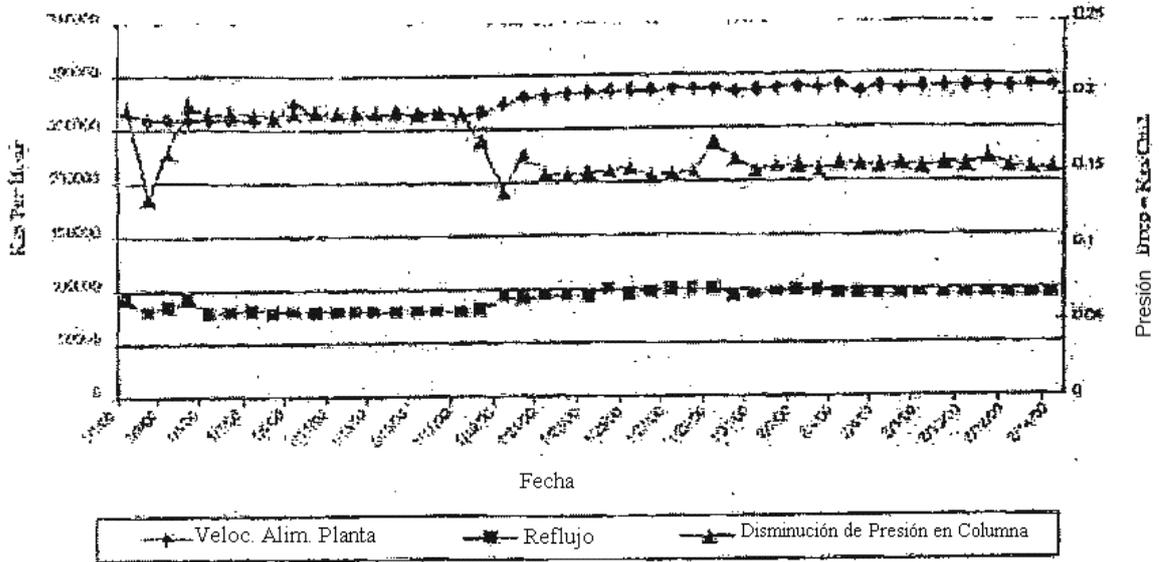
11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 y 9, en el que dicha composición de reducción de espuma se introduce periódicamente en dicho fraccionador primario junto con la corriente de reflujo.

12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que dicha composición de reducción de espuma además incluye un disolvente seleccionado del grupo que consiste en tolueno, xileno y nafta.

13. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que dicha composición de reducción de espuma es polisiloxano.

14. El uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho polisiloxano es dimetil polisiloxano.

Efecto del uso de Anti-espumante en la Torre de Aceite de Inactivación



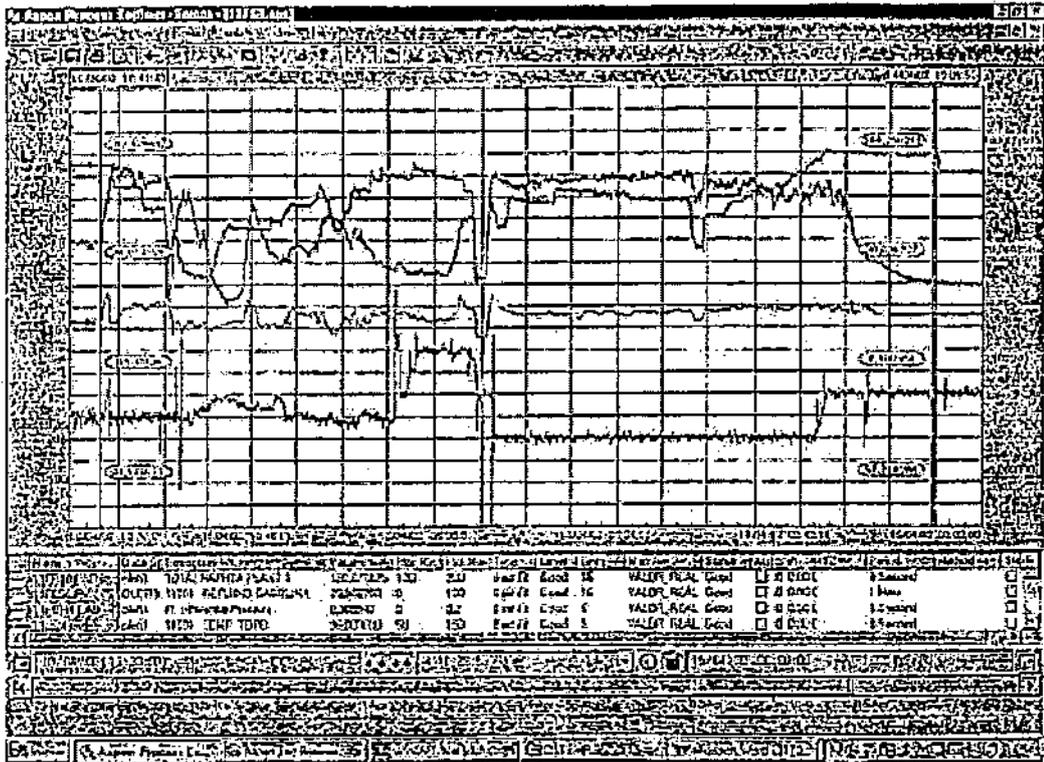


FIG. 2