

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 751**

51 Int. Cl.:

C07C 11/04	(2006.01)
C07C 4/04	(2006.01)
C07C 7/05	(2006.01)
C10G 9/00	(2006.01)
C10G 11/00	(2006.01)
C10G 29/20	(2006.01)
C07C 7/20	(2006.01)
C10G 29/22	(2006.01)
C10G 29/24	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2012 PCT/US2012/058835**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO2013058997**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2012 E 12841654 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2768791**

54 Título: **Ayuda a la circulación para bucles de temple fraccionarios primarios**

30 Prioridad:

19.10.2011 US 201113276599

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2017

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**MANEK, MARIA BEATA;
SHAH, MEHA H. y
FRYE, DANIEL K.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 615 751 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

Ayuda a la circulación para bucles de temple fraccionarios primarios

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un método de reducción de la viscosidad de medios en circulación usados en fraccionadores primarios de plantas de etileno. En una planta de etileno, los gases craqueados calientes de los hornos necesitan ser enfriados (templados) para el procesamiento y fraccionamiento adicionales. Este proceso de enfriamiento tiene lugar en el sistema de temple, que en el caso de craqueadores de alimentación líquida y mixta consiste en una serie de intercambiadores en líneas de transferencia (TLX o TLE), fraccionador primario o torre de aceite de temple, bucle de aceite de temple y equipo auxiliar (es decir, filtros, separador de fueloil opcional, etc.). Después del enfriamiento inicial (temple) en el TLX, los productos craqueados se alimentan a la torre de destilación (fraccionador primario o torre de aceite de temple), que separa productos ligeros a la cabeza (gasolina de pirólisis) e hidrocarburos más pesados a las colas. Una porción del producto residual se circula por el bucle de aceite de temple de nuevo al TLX como medio de temple. El inmenso calor recuperado por el sistema de aceite de temple se usa para producir vapor de dilución, que a su vez se devuelve a los hornos de craqueo ayudando en la recuperación de calor global.

Las altas temperaturas y los largos tiempos de residencia en el bucle de circulación (aceite de temple) son propicios para que las moléculas pesadas producidas en los hornos de craqueo se aglomeren en grandes especies aromáticas polinucleares, frecuentemente denominadas alquitranes. Los alquitranes aumentan la viscosidad del medio en circulación, aumentando así la posibilidad de incrustación en la torre y a su vez afectando negativamente la recuperación de calor y el apropiado fraccionamiento.

A medida que aumenta la viscosidad del material de temple, disminuye su coeficiente de transferencia de calor. Con el tiempo, esto puede producir una recuperación de calor gravemente reducida, menos producción de vapor en sistemas de vapor de dilución, y costes significativos de vapor de importación requerido para el craqueo. Adicionalmente, a medida que el medio se vuelve más difícil de bombear, funciona menos eficazmente, o necesita ser complementado con aceite de flujo importado. En algunos casos, el medio de temple se vuelve tan inefectivo que al menos algunas porciones de las plantas deben ser operadas a temperaturas más allá de sus limitaciones de diseño. Todo esto produce costes y problemas significativos con el mantenimiento y la calidad del producto.

Los métodos del estado de la técnica de mitigación de los aumentos de viscosidad en el medio de temple implican añadir anti-incrustantes especialmente formulados que previenen que se agreguen y depositen los alquitranes pesados, mejorándose así las características de flujo del alquitrán. La patente de EE.UU. 5.985.940 describe el uso de resinas de fenol-formaldehído para controlar la viscosidad en medios de temple. Los métodos del estado de la técnica, sin embargo, pierden eficacia cuando están presentes cantidades significativas de monómeros reactivos residuales en el efluente del proceso de craqueo. Cambios recientes en la práctica industrial implican el uso de diferentes materias primas que producen grandes cantidades de monómeros reactivos residuales que alteran la eficacia de estos anti-incrustantes. Esto está causando cambios impredecibles en los mecanismos y características de los medios de temple y una vez más está produciendo problemas significativos en el coste, calidad del producto y mantenimiento. Así, existe una clara necesidad y utilidad de métodos y composiciones útiles en reducir el impacto del alquitrán sobre el medio en circulación en los bucles de temple del fraccionador primario.

45 Breve resumen de la invención

La invención se refiere a un método de reducción de un aumento en la viscosidad o mantenimiento de la viscosidad y una caída en el coeficiente de transferencia de calor de medios de temple que hacen circular repetidamente a través de un sistema de circulación caliente. El método comprende la etapa de añadir una composición conservante al medio de temple. La composición comprende: a) inhibidor de la polimerización a alta temperatura, b) un dispersante de alquitrán, y c) un reductor de la viscosidad, según la reivindicación 1.

La composición puede comprender además un disolvente de alto punto de ebullición. El inhibidor de la polimerización a alta temperatura es 1-naftol. El dispersante de alquitrán es resina de fenol sustituido con alquilo formaldehído. El reductor de la viscosidad es copolímero de alfa-olefina-maleato de alquilo. La composición puede añadirse al medio de temple para producir una cantidad de 100-10000 ppm. El medio de temple puede ser aceite de temple. El bucle de circulación caliente puede ser un bucle de aceite de temple del fraccionador primario en una planta de etileno. El bucle de circulación caliente puede ser uno seleccionado de la lista que consiste en un fraccionador primario en la planta de etileno o una aplicación de EDC/VCM. El tiempo de residencia del medio de temple en el recipiente de reacción puede ser altamente variable. La temperatura del medio de temple en el recipiente de reacción puede ser entre 20 y 300 °C.

Características y ventajas adicionales se describen en el presente documento, y serán evidentes a partir de la siguiente Descripción Detallada.

Descripción Detallada de la invención

Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo se usan los términos en la presente solicitud, y en particular cómo deben interpretarse las reivindicaciones. La organización de las definiciones es por comodidad solo y no pretende limitar ninguna de las definiciones a ninguna categoría particular.

"Inhibidor de la polimerización a alta temperatura" significa una composición de materia que inhibe la formación de polímeros a partir de las unidades de monómero presentes a temperaturas superiores a 150 °C, que incluyen, pero no se limita a, fenoles impedidos, 1-naftol, diaminas aromáticas sustituidas con arilo, diaminas aromáticas sustituidas con alquilo, y combinaciones de los mismos.

"Dispersante de alquitrán" significa una composición de materia que comprende una molécula que tiene un grupo de hidrocarburo, un grupo polar (por ejemplo, un grupo funcional nitrógeno u oxígeno) y un grupo conector conectado a tanto el grupo de hidrocarburo como al grupo polar, la composición capaz de inhibir eficazmente la aglomeración o romper aglomerados de alquitranes en un líquido, y dispersarlos a través del líquido, que incluye, pero no se limita a, resinas de fenol sustituido con alquilo formaldehído, resinas de fenol sustituido con alquilo-poliétileno-poliamina-formaldehído, copolímeros de poliacrilato, y combinaciones de los mismos.

"Reductor de la viscosidad" significa una composición de materia que reduce la viscosidad de mezclas de hidrocarburos a temperaturas elevadas por encima de 150 °C que incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de α -olefina-ácido maleico.

En al menos una realización, las propiedades de rendimiento de un medio de temple que se hace circular repetidamente en material craqueado para enfriar el material se preservan añadiendo una composición novedosa de materia. La composición comprende un inhibidor de la polimerización a alta temperatura, un dispersante de alquitrán y un reductor de la viscosidad. En al menos una realización, la composición comprende además un disolvente de alto punto de ebullición. Esta composición previene que se aglomeren alquitranes, inhibe la polimerización de monómeros residuales del proceso de craqueo (tales como estireno, indeno, hidrocarburos monoinsaturados, hidrocarburos poliinsaturados, y cualquier combinación de los mismos) y previene que estos materiales interactúen, reduciendo así eficazmente la viscosidad del material de temple. La prevención persiste incluso cuando el medio de temple se recircula muchas veces durante un largo periodo de tiempo. Además, la prevención resultante de la composición es un efecto inesperado que resulta de una sinergia producida por la combinación de estos tres componentes. Esto hace que el grado de prevención observado supere la suma de cada uno de los efectos de prevención individuales de cada uno de los tres componentes.

El dispersante de alquitrán es resinas de fenol sustituido con alquilo-formaldehído.

El inhibidor de la polimerización es 1-naftol.

Aunque una composición que comprende un antioxidante de amina y una resina de fenol-formaldehído se describe en la solicitud de patente china CN 101062880, no desvela añadir un reductor de la viscosidad. Además, esta referencia no enseña o sugiere que la combinación de los tres produjera un efecto de preservación superior a la suma de cada uno de los efectos de prevención individuales de cada uno de los tres componentes.

En al menos una realización, la composición es eficaz para un material craqueado en el que los monómeros reactivos superan el 1 % del material craqueado. En al menos una realización, la composición es eficaz para un material craqueado en el que los monómeros reactivos están entre el 1-10 % del material craqueado.

Sin estar limitado en el alcance de las reivindicaciones, se cree que la composición es eficaz debido a que permite que el efecto de inhibición esté presente en todo el sistema entero que se temple y no solo en una porción de él. En usos de polimerización del estado de la técnica, las propiedades físicas de los inhibidores los limitan a la porción de cabeza de un fraccionador y, por tanto, no funcionan eficazmente en las colas del fraccionador. En la presente invención, la composición de materia permite que el inhibidor se manifieste en las colas también y como resultado produce un efecto conservante mucho mayor.

En al menos una realización, la composición comprende 1-10 % (preferentemente 5 %) de dispersante de alquitrán, 1-10 % (preferentemente 5 %) de fenol impedido, 1-naftol, o una combinación de fenol impedido y 1-naftol, 8-30 % (preferentemente 20 %) de reductor de la viscosidad, y 50-90 % (preferentemente 70 %) de nafta aromática pesada. En al menos una realización, la nafta funciona de disolvente.

En al menos una realización, la composición se añade en una dosificación de 100 a 10.000 ppb en el medio de temple. Se reconocerá que la dosificación ideal de composición puede variar basándose en la viscosidad del medio y medios más viscosos requieren mayores dosificaciones de composición. En al menos una realización, la composición se inyecta directamente en el bucle de circulación. En al menos una realización, el tiempo de residencia es 1 hora a 10 días (preferentemente 2-5 días).

En al menos una realización, la composición previene aumentos de la viscosidad y caídas del coeficiente de transferencia de calor en medios de temple en instalaciones industriales que incluyen, pero no se limitan a, bucles de aceite de temple de fraccionadores primarios en plantas de etileno, aplicaciones de EDC/VCM, y cualquier combinación de los mismos.

5

Ejemplos

Lo anterior puede entenderse mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan para fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

10

Se obtuvo una porción del aceite de temple de un bucle de circulación del fraccionador primario en una planta de etileno. El análisis de laboratorio de la porción mostró que contenía 1-2 % de monómeros reactivos. La porción se dividió entonces en varias muestras a las que se añadieron diversas cantidades de gasolina de pirólisis nativa para simular las condiciones del bucle de aceite de temple. Esto produjo muestras que tenían como mucho 1-10 % de monómeros reactivos. Las muestras tenían entonces diversas cantidades de uno, dos, o los tres componentes de la composición inventiva añadidos a ellas.

15

Se tomaron los perfiles de viscosidad de las muestras sometidas a reflujo después de periodos de tiempo específicos (4 a 20 horas) y se midieron a lo largo de un intervalo de temperaturas de 40-150 °C usando un reómetro de Brookfield con accesorio Thermosel®. El porcentaje de las reducciones en viscosidad se informa en las Tablas 1 y 2 para los puntos finales altos y bajos de las mediciones tomadas.

20

Tabla I. Porcentaje de reducción de la viscosidad a 40 °C (aceite de temple con 1 % de gasolina de pirólisis)

Muestra N.º	Aditivo a 600 ppm	% De reducción después de 4 horas reflujo	% De reducción después de 20 horas reflujo
1	Resina de fenol-formaldehído	14,31	23,65
2	Copolímero de alfa-olefina - maleato de alquilo	13,00	43,73
3	1-naftol	20,44	46,20
4	Combinación de 2 y 3 (1:1)	24,45	49,85
5	Combinación de 1, 2 y 3 (1:1:1)	28,64	54,34
6.	Combinación de 1,2 y 3 (1:4:1)	27,55	52,33

25

Tabla II. Porcentaje de reducción de la viscosidad a 150 °C (aceite de temple con 1 % de gasolina de pirólisis)

Muestra N.º	Aditivo a 600 ppm	% De reducción después de 4 horas reflujo	% De reducción después de 20 horas reflujo
1	Resina de fenol-formaldehído	0	7,89
2	Copolímero de alfa-olefina - maleato de alquilo	10,37	17,14
3	1-naftol	0	15,63
4	Combinación de 2 y 3 (1:1)	10,37	26,95
5	Combinación de 1, 2 y 3 (1:1:1)	14,3	36,75
6	Combinación de 1,2 y 3 (1:4:1)	13,8	30,02

Los datos demuestran que mientras que cada uno de los tres componentes individualmente reduce la viscosidad algo, la presencia de los tres muestra una marcada mejora superior a la que cabría esperar sumando simplemente su eficacia individual.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de reducción de un aumento en la viscosidad o mantenimiento de la viscosidad y una caída en el coeficiente de transferencia de calor de medios de temple que se hacen circular repetidamente a través de un sistema de circulación caliente, comprendiendo el método añadir una composición conservante al medio de temple, comprendiendo la composición:
- 10 a) inhibidor de la polimerización a alta temperatura
b) un dispersante de alquitrán, y
c) un reductor de la viscosidad,
- 15 en el que el inhibidor de la polimerización a alta temperatura es 1-naftol,
en el que el dispersante de alquitrán es resina de fenol sustituido con alquilo formaldehído y
en el que el reductor de la viscosidad es copolímero de alfa-olefina-maleato de alquilo.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además un disolvente de alto punto de ebullición.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición se añade al medio de temple para producir una cantidad de 100 - 10000 ppm.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en el que el medio de temple es aceite de temple.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el bucle de circulación caliente es un bucle de aceite de temple del fraccionador primario en una planta de etileno.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, en el que el bucle de circulación caliente es uno seleccionado de la lista que consiste en un fraccionador primario en planta de etileno o una aplicación de EDC/VCM.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura del medio de temple en el recipiente de reacción es entre 20 y 300 °C.