

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 178**

51 Int. Cl.:

C10B 57/04 (2006.01)

C10G 45/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2008 PCT/JP2008/057650**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2008 WO09001610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2008 E 08740695 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2166062**

54 Título: **Procedimiento para producir coque de petróleo**

30 Prioridad:

22.06.2007 JP 2007165376

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

21.02.2019

73 Titular/es:

**NIPPON PETROLEUM REFINING COMPANY LIMITED (100.0%)
3-12, Nishi-shimbashi 1-chome
Minato-ku, Tokyo 105-8412, JP**

72 Inventor/es:

**TANO, TAMOTSU;
OYAMA, TAKASHI;
NAKANISHI, KAZUHISA;
ODA, TOSHIYUKI y
HIGASHI, KEIJI**

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 701 178 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 para producir coque de petróleo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de coque de petróleo.

5 Antecedentes de la invención

10 El coque de aguja se usa como agregado para un electrodo de grafito usado en procedimientos de elaboración de acero con horno eléctrico y generalmente se produce usando aceite pesado basado en petróleo o alquitrán de hulla como materia prima. En un procedimiento de producción de un electrodo de grafito, se combinan partículas de coque y una brea aglutinante a una razón predeterminada, y después se amasan mientras se calientan, y se moldean por extrusión produciendo así un electrodo verde. Se calcina el electrodo verde para grafitizarse y fabricarse produciendo así un producto de electrodo de grafito.

El electrodo de grafito tiene deseablemente un coeficiente de dilatación térmica (CTF) menor porque se usa en condiciones intensas tales como condiciones de alta temperatura. Es decir, un electrodo de grafito con un CTF menor se consume menos y por tanto puede reducir el coste de la elaboración de acero con horno eléctrico.

15 La grafitización anteriormente mencionada es un procedimiento en el que se calienta un electrodo verde a una temperatura de aproximadamente 3000°C y generalmente se usa un horno de flujo de corriente continua (horno LWG). Sin embargo, la grafitización llevada a cabo en el horno LWG acelera la tasa de aumento de temperatura en el mismo y por tanto facilita la generación de gas. Como resultado, es probable que se produzca un fenómeno de dilatación anómala, denominado soplado. El soplado reduce la densidad de un electrodo y algunas veces también rompe el electrodo. Sin embargo, se ha requerido la tasa de aumento de temperatura acelerada con el objetivo de reducir costes, y hay una fuerte demanda de coque de aguja con una resistencia superior, tasa de dilatación inferior y características de soplado inferior de modo que pueda resistir una tasa de aumento de temperatura acelerada de este tipo.

20 Ahora, se ha estudiado un método en el que se controlan el coeficiente de dilatación térmica y características de soplado tras la producción de coque de aguja, y se han propuesto diversos métodos. Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer un método en el que una brea de alquitrán de hulla de la que se han retirado sustancialmente los compuestos insolubles en quinolina se combina con un oligómero de grado de polimerización ajustado y se coquizan mediante el método de coquización retardada. El documento de patente 2 da a conocer un método en el que un aceite pesado basado en alquitrán de hulla y un aceite pesado basado en petróleo se combinan a una razón específica de manera que los contenidos en nitrógeno y azufre son del 1,0 por ciento en masa o menos y el 1,4 por ciento en masa o menos, respectivamente para preparar una alimentación que después se coloca en un coquizador retardado para producir un coque verde, que después se calcina a una temperatura de 700 a 900°C y se enfría, y se calcina de nuevo a una temperatura de 1200 a 1600°C. El documento de patente 3 da a conocer un método en el que, tras la producción de alquitrán de hulla mediante craqueo térmico rápido de carbón, se mantiene la temperatura de craqueo térmico en el reactor a 750°C o superior y el tiempo de residencia del producto de craqueo térmico en el reactor es de 5 segundos o menos produciendo así un producto líquido el cual, o la brea del cual, se carboniza después. El documento de patente 4 da a conocer un método en el que se produce coque de aguja sometiendo un aceite pesado basado en petróleo solo o una mezcla del mismo con un aceite pesado basado en alquitrán de hulla del que se han retirado los productos insolubles en quinolina, como alimentación a la coquización retardada y tras lo cual se ha ajustado el aceite pesado basado en petróleo de modo que el contenido en partículas tales como ceniza en el mismo debe ser de desde el 0,05 hasta el 1 por ciento en masa.

El documento de patente 5 da a conocer un coque de partida, una composición de alimentación para el uso de la producción del coque de partida y un procedimiento de producción del coque de partida.

(Documento de patente 1) Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 5-105881

45 (Documento de patente 2) Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 5-163491

(Documento de patente 3) Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 5-202362

(Documento de patente 4) Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 7-3267

(Documento de patente 5) Publicación internacional n.º 2007/074939 o solicitud de patente europea n.º 1 982 956

Divulgación de la invención

50 Sin embargo, ninguno de los métodos descritos en los documentos de patente 1 a 4 es necesariamente suficiente para reducir el coeficiente de dilatación térmica o inhibir el soplado y la situación actual es que la calidad del coque producido mediante estos métodos no ha alcanzado el nivel requerido para un agregado para un electrodo de grafito usado en un procedimiento de elaboración de acero con horno eléctrico. Tras la grafitización, se somete coque a un

tratamiento térmico a aproximadamente 3000°C, y se usa el grafito resultante en condiciones intensas tales como una atmósfera a alta temperatura y por tanto se rompe y desgasta en gran medida. Con el fin de reducir tal rotura o desgaste, se requiere que el coque de materia prima (coque de aguja) tenga una alta resistencia y baja tasa de dilatación térmica. Además, se requiere que la grafitización se lleve a cabo a una tasa de aumento de temperatura acelerada con el fin de reducir costes, y por tanto se requiere que el coque de materia prima (coque de aguja) tenga una resistencia superior y una tasa de dilatación térmica inferior de modo que pueda resistir una tasa de aumento de temperatura acelerada de este tipo.

En el mecanismo de formación de coque de aguja, aceite pesado experimenta craqueo térmico y reacción de condensación cuando se somete a un tratamiento a alta temperatura, dando como resultado la formación de esférulas de cristal líquido denominadas mesofase, esférulas que después se combinan entre sí y después forman cristales líquidos grandes que son productos intermedios y se denominan mesofase a granel. Durante el procedimiento en el que se carboniza y se solidifica la mesofase a granel, fomentando la policondensación, se produce coque de aguja que está alineado y tiene una baja tasa de dilatación térmica si se genera una cantidad adecuada de gas.

Mientras tanto, la producción de un electrodo de grafito implica un tratamiento térmico a aproximadamente 3000°C, y se produce una dilatación anómala acompañada por generación de gas durante la producción y se denomina "soplado". Con el fin de reducir tal soplado, resulta importante disminuir los contenidos en azufre y nitrógeno de coque de aguja y en particular controlar la estructura cristalina del mismo. Es decir, con el fin de producir coques de aguja de alta calidad, es necesario generar gas en una cantidad adecuada tal que se forma una mesofase a granel excelente durante el craqueo térmico y la policondensación de la alimentación y se alinean cristales durante la carbonización y solidificación mediante policondensación de la mesofase a granel.

En general, un aceite de fondo de un aceite sometido a craqueo catalítico fluido, un residuo de un aceite crudo de bajo contenido en azufre destilado a vacío, o una mezcla de los mismos, se usa para producir coque de aguja de petróleo. También puede usarse un aceite de fondo de un aceite sometido a craqueo catalítico fluido, que después se hidrodesulfura. Sin embargo, el uso de tales alimentaciones tampoco ha logrado producir coque de aguja con una resistencia superior, baja tasa de dilatación térmica y bajo soplado. Es decir, cuando sólo se usa un aceite de fondo de un aceite sometido a craqueo catalítico fluido para producir coque de aguja, se forma una mesofase a granel excelente, pero no puede generarse gas adecuado para la carbonización y solidificación, dando como resultado una escasa alineación de cristales y por tanto no lográndose obtener una tasa de dilatación térmica inferior. Cuando se usa un residuo producido mediante destilación a vacío, se genera una cantidad adecuada de gas tras la carbonización y solidificación pero el componente de asfalteno contenido en una cantidad del 10 por ciento o más en el residuo afecta de manera adversa la formación de mesofase a granel, dando como resultado que no se logra mostrar una tasa de dilatación térmica inferior. Además, no pudo lograrse ninguna mejora en la tasa de dilatación térmica usando una mezcla de un aceite de fondo de un aceite sometido a craqueo catalítico fluido y un residuo resultante de destilación a vacío de un aceite crudo con bajo contenido en azufre.

Como resultado de extensos estudios e investigación, los inventores de la presente invención encontraron un procedimiento de producción de coque de aguja que satisface una tasa de dilatación térmica inferior, características de soplado inferior y una resistencia superior todo ello en conjunto, todo lo cual no ha podido lograrse, mezclando al menos dos tipos de aceites pesados específicos al tiempo que se usa el mecanismo de formación de coque de aguja, y entonces lograron la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de coque de petróleo que comprende las etapas de:

hidrodesulfurar un aceite pesado con un contenido en azufre del 1 por ciento en masa o más en condiciones en las que la presión total es de 10 MPa o más y menos de 16 MPa y la presión parcial de hidrógeno es de 5 MPa o más y 16 MPa o menos para producir un primer aceite pesado con un contenido en azufre del 1,0 por ciento en masa o menos, un contenido en nitrógeno del 0,5 por ciento en masa o menos y un índice aromático de 0,1 o más;

mezclar el primer aceite pesado y un segundo aceite pesado con un índice aromático de 0,3 o más y un punto de ebullición inicial de 150°C o superior para producir una alimentación; y

coquizar la alimentación.

La presente invención también se refiere al procedimiento anterior en el que el primer aceite pesado tiene un contenido en compuestos saturados del 50 por ciento en masa o más y un total de un contenido en asfalteno y un contenido en resina del 10 por ciento en masa o menos.

Efectos de la invención

Según la presente invención, se proporciona coque de petróleo que tiene una alta resistencia, coeficiente de dilatación térmica suficientemente bajo y se suprime suficientemente el soplado, y un procedimiento de producción de un coque de petróleo de este tipo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se describirá en más detalle la presente invención.

En la presente invención, la coquización de una alimentación que comprende un primer aceite pesado específico y un segundo aceite pesado específico permite la producción de coque de petróleo que tiene una alta resistencia, coeficiente de dilatación térmica suficientemente bajo y se suprime suficientemente el soplado.

El primer aceite pesado usado en la presente invención es un aceite pesado con un contenido en azufre del 1,0 por ciento en masa o menos, un contenido en nitrógeno del 0,5 por ciento en masa o menos y un índice aromático de 0,1 o más, producido mediante hidrodesulfuración de un aceite pesado con un contenido en azufre del 1 por ciento en masa o más en condiciones en las que la presión total es de 10 MPa o más y menos de 16 MPa y la presión parcial de hidrógeno es de 5 MPa o más y 16 MPa o menos.

El contenido en azufre del primer aceite pesado es necesariamente del 1,0 por ciento en masa o menos, preferiblemente del 0,8 por ciento en masa o menos, más preferiblemente del 0,5 por ciento en masa o menos, porque si el contenido en azufre es de más del 1,0 por ciento en masa, se aumentará el contenido en azufre restante en el coque resultante y por tanto probablemente se producirá soplado. El contenido en nitrógeno es necesariamente del 0,5 por ciento en masa o menos, preferiblemente del 0,3 por ciento en masa o menos, más preferiblemente del 0,2 por ciento en masa o menos, porque si el contenido en nitrógeno es de más del 0,5 por ciento en masa, el contenido en nitrógeno restante en el coque resultante aumentará y por tanto probablemente se producirá soplado. El índice aromático del primer aceite pesado es necesariamente de 0,1 o más, preferiblemente 0,12 o más, más preferiblemente 0,15 o más, porque si el índice aromático es de menos de 0,1, se reducirá el rendimiento del coque resultante.

El contenido en compuestos saturados del primer aceite pesado es preferiblemente del 50 por ciento en masa o más, más preferiblemente del 60 por ciento en masa o más. El total de los contenidos en asfalto y resina del primer aceite pesado es preferiblemente del 10 por ciento en masa o menos, más preferiblemente del 8 por ciento en masa o menos.

El término "contenido en azufre" usado en el presente documento significa los valores medidos según la norma JIS K 2541 para aceite y la norma JIS M8813 para coque, respectivamente. El término "contenido en nitrógeno" usado en el presente documento significa los valores medidos según la norma JIS K2609 para aceite y la norma JIS M8813 para coque, respectivamente. Los términos "contenido en compuestos saturados", "contenido en asfalto" y "contenido en resina" usados en el presente documento significan los valores medidos usando una cromatografía de capa fina. El término "índice aromático" indica la fracción de hidrocarburos aromáticos en una sustancia determinada mediante el método de Knight ("Characterization of Pitch II. Chemical Structure" Yokono y Sanada (Tanso, n.º 105, páginas 73-81, 1981).

Ahora se facilitará una descripción de las condiciones de funcionamiento de la hidrodesulfuración para producir el primer aceite pesado.

La hidrodesulfuración para producir el primer aceite pesado se lleva a cabo en condiciones en las que la presión total es de 10 MPa o más y menos de 16 MPa y la presión parcial de hidrógeno es de 5 MPa o más y 16 MPa o menos, preferiblemente la presión total es de 11 MPa o más y 15 MPa o menos y la presión parcial de hidrógeno es de 6 MPa o más y 14 MPa o menos. Si la presión parcial de hidrógeno es de menos de 5 MPa, no puede producirse un aceite pesado que sea útil como alimentación para coque de petróleo porque la hidrogenación será insuficiente.

No hay ninguna restricción particular en cuanto a las condiciones para la desulfuración aparte de la presión total y la presión parcial de hidrógeno. Sin embargo, diversas condiciones se exponen preferiblemente de la siguiente manera. Es decir, la temperatura de desulfuración es preferiblemente de desde 300 hasta 500°C, más preferiblemente desde 350 hasta 450°C. La razón de hidrógeno/aceite es preferiblemente de desde 400 hasta 3000 NI/I, más preferiblemente desde 500 hasta 1800 NI/I. La velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) es preferiblemente de desde 0,1 hasta 3 h⁻¹, más preferiblemente desde 0,15 hasta 1,0 h⁻¹, más preferiblemente desde 0,15 hasta 0,75 h⁻¹.

Los ejemplos de un catalizador para desulfuración (catalizador de desulfuración) incluyen catalizadores de Ni-Mo, catalizadores de Co-Mo y combinaciones de estos catalizadores. Estos catalizadores pueden ser productos comercialmente disponibles.

No hay ninguna restricción particular en cuanto al aceite pesado que se usa como alimentación para el primer aceite pesado siempre que el contenido en azufre cumpla las condiciones predeterminadas. Los ejemplos del aceite pesado incluyen aceite crudo, residuo de destilación atmosférica o a vacío producido mediante destilación de aceite crudo, aceite de reducción de viscosidad, aceite de arena bituminosa, aceite de esquisto y aceites mixtos de los mismos. Entre estos aceites, se usa preferiblemente residuo de destilación atmosférica o a vacío. El contenido en azufre de la alimentación usada como aceite de materia prima para el primer aceite pesado es necesariamente del 1 por ciento en masa o más, preferiblemente del 1,2 por ciento en masa o más. No hay ninguna restricción particular en cuanto al límite superior del contenido en azufre. Sin embargo, el límite superior es preferiblemente del 5 por

ciento en masa o menos.

5 El segundo aceite pesado usado en la presente invención es un aceite pesado con un punto de ebullición inicial de 150°C o superior y un índice aromático de 0,3 o más. El punto de ebullición inicial es necesariamente de 150°C o superior, preferiblemente 170°C o superior, porque si el punto de ebullición inicial es menor de 150°C, se reducirá el rendimiento del coque resultante. El índice aromático es necesariamente de 0,3 o más, preferiblemente 0,4 o más, porque si el índice aromático es de menos de 0,3, se reducirá el rendimiento del coque resultante. El límite superior del índice aromático es preferiblemente de 0,9 o menos, más preferiblemente 0,8 o menos.

10 Aunque no hay ninguna restricción particular en cuanto al contenido en azufre o nitrógeno del segundo aceite pesado, el contenido en azufre es preferiblemente del 1,0 por ciento en masa o menos y el contenido en nitrógeno es del 0,5 por ciento en masa o menos.

El segundo aceite pesado puede producirse sometiendo una alimentación predeterminada a craqueo catalítico fluido. El término "craqueo catalítico fluidizado" significa un procedimiento de craqueo de un destilado con alto punto de ebullición con un catalizador ácido sólido y también se denomina "FCC".

15 No hay ninguna restricción particular en cuanto a la alimentación para el segundo aceite pesado siempre que pueda producirse un aceite pesado con un punto de ebullición inicial de 150°C o superior y un índice aromático de 0,3 o más mediante craqueo catalítico fluidizado. Sin embargo, se prefiere usar aceites hidrocarbonados con una densidad a 15°C de 0,8 g/cm³ o más. Los ejemplos de tales aceites hidrocarbonados incluyen residuo de destilación atmosférica, residuo de destilación a vacío, aceite de esquisto, bitumen de arena bituminosa, alquitrán de Orinoco, líquido de carbón, y aceites pesados producidos mediante hidrorrefinado de estos aceites. Alternativamente, además
20 de estos aceites, el segundo aceite pesado puede contener aceites relativamente ligeros tales como gasóleo de primera destilación, gasóleo a vacío, gasóleo desulfurado y gasóleo a vacío desulfurado. En la presente invención, se prefiere particularmente usar gasóleo a vacío y gasóleo a vacío desulfurado.

25 No hay ninguna restricción particular en cuanto a las condiciones para el craqueo catalítico fluidizado siempre que haya un aceite pesado con un punto de ebullición inicial e índice aromático que satisfagan los requisitos anteriormente descritos. Por ejemplo, preferiblemente la temperatura de reacción es de desde 480 hasta 550°C, la presión total es de desde 100 hasta 300 KPa, la razón de catalizador/aceite es de desde 1 hasta 20, y el tiempo de contacto es de desde 1 hasta 10 segundos.

30 Los ejemplos de catalizadores usados en el craqueo catalítico fluidizado incluyen catalizador de sílice/alúmina, catalizador de zeolita y los que soportan un metal tal como platino (Pt) sobre estos catalizadores. Estos catalizadores pueden ser los comercialmente disponibles.

Aparte de los producidos mediante craqueo catalítico fluido, el segundo aceite pesado puede ser alquitrán de etileno. Se denomina alquitrán de etileno al obtenido en el fondo de la torre de una unidad de craqueo térmico para nafta que produce olefinas tales como etileno y propileno. Es decir, en un procedimiento en horno de calentamiento de tipo tubular que es un ejemplo típico, es decir, un procedimiento de craqueo por vapor, se introduce nafta junto con
35 vapor en un horno de craqueo térmico y se somete a craqueo térmico a una temperatura del orden de 760 a 900°C, y los hidrocarburos resultantes se enfrían rápidamente y se introducen en un fraccionador produciendo así alquitrán de etileno a partir del fondo del mismo.

40 En la presente invención, se coquiza una alimentación que comprende los aceites pesados primero y segundo anteriormente descritos produciendo así coque de petróleo estable que tiene alta resistencia, coeficiente de dilatación térmica suficientemente bajo y se suprime suficientemente el soplado. No hay ninguna restricción particular en cuanto a la razón mixta de los aceites pesados primero y segundo en la alimentación. Sin embargo, el primer aceite pesado está presente en una cantidad del 1 al 50 por ciento en masa, preferiblemente del 5 al 50 por ciento en masa basándose en la cantidad total de la alimentación.

45 El método de coquizar la alimentación anteriormente descrita es preferiblemente un método de coquización retardada. Más específicamente, se calienta la alimentación a presión en un coquizador retardado produciendo así coque verde, que después se calcina en un horno rotatorio o un horno de eje para convertirse en coque de aguja. La presión y temperatura en el coquizador retardado son preferiblemente de desde 300 hasta 800 KPa y desde 400 hasta 600°C, respectivamente. La temperatura de calcinación es preferiblemente de desde 1200 hasta 1500°C.

50 El coque de petróleo resultante tiene una microrresistencia del 34 por ciento o más, un contenido en azufre del 0,5 por ciento en masa o menos y un contenido en nitrógeno del 0,3 por ciento en masa o menos. La microrresistencia es necesariamente del 34 por ciento o más, preferiblemente del 36 por ciento o más, porque si la microrresistencia es de menos del 34 por ciento, el electrodo se vuelve frágil durante la producción del mismo. El término "microrresistencia" usado en el presente documento es un índice que se ha usado convencionalmente para expresar la resistencia de coque y se mide según el método de H. E. Blayden. El método de medición específico es el
55 siguiente. En un cilindro de acero (diámetro interno: 25,4 mm, longitud: 304,8 mm), se colocan 2 g de una muestra con un tamaño de malla de 20 a 30 (de 0,60 a 0,85 mm) y 12 bolas de acero con un diámetro de 5/16 pulgadas (7,9 mm). Se hace rotar el plano vertical en la dirección perpendicular al cilindro a 25 rpm 800 veces (es decir, se hace rotar el cilindro desde su posición erguida como una hélice alrededor de un eje de rotación horizontal de modo

que se invierte el cilindro). Después de eso, se tamizan las partículas trituradas con un tamiz con un tamaño de malla de 48 (0,300 mm). Se pesan las partículas que quedan en el tamiz y se expresan como porcentaje con respecto al peso original de la muestra.

5 El valor de microrresistencia del coque de petróleo está habitualmente dentro del intervalo del 34 al 50 por ciento. Tal como se describió anteriormente, el valor de microrresistencia es una especie de índice que indica un grado de características de trituración mediante un molino de bolas y se mide según el método de H. E. Blayden. Un valor del 100 por ciento significa que un material no se aplasta sustancialmente mientras que un valor del 0 por ciento significa que un material se aplasta fácilmente. Hay otros índices que indican la resistencia de coque, tales como los resultados de un ensayo de resistencia de tambor o un ensayo de resistencia al choque. Sin embargo, estos ensayos se ven influidos por grietas en el coque e indican la resistencia de coque macizo mientras que la microrresistencia indica la resistencia intrínseca de coque, es decir, la resistencia derivada principalmente de la resistencia de paredes de poro.

15 El contenido en azufre del coque de petróleo de la presente invención es del 0,5 por ciento en masa o menos, preferiblemente del 0,3 por ciento en masa o menos. Un contenido en azufre de más del 0,5 por ciento en masa no es preferible porque es probable que se produzca soplado.

El contenido en nitrógeno del coque de petróleo de la presente invención es del 0,3 por ciento en masa o menos, preferiblemente del 0,2 por ciento en masa o menos. Un contenido en nitrógeno de más del 0,3 por ciento en masa no es preferible porque es probable que se produzca soplado.

20 La tasa de dilatación térmica del coque de petróleo de la presente invención es de manera deseable lo más baja posible, preferiblemente de $1,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, con el objetivo de suprimir el soplado.

Los ejemplos del método de producción de un producto de electrodo de grafito usando el coque de petróleo incluyen aquellos en los que una materia prima que es una combinación del coque de petróleo de la presente invención y una brea aglutinante añadida al mismo en una cantidad adecuada se amasa mientras se calienta y después se extruye produciendo así un electrodo verde, que después se grafitiza mediante calcinación y se fabrica.

25 Ejemplos

La presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero no se limita a los mismos.

[Ejemplo 1]

30 Se hidrodesulfuró un residuo de destilación atmosférica con un contenido en azufre del 3,0 por ciento en masa en presencia de un catalizador de Ni-Mo produciendo así un aceite hidrodesulfurado como primer aceite pesado (denominado a continuación en el presente documento "aceite hidrodesulfurado A"). Se llevó a cabo la desulfuración en condiciones en las que la presión total era de 15 MPa, la presión parcial de hidrógeno era de 13 MPa, la temperatura era de 370°C, la razón de hidrógeno/aceite era de 590 NI/l y la velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) era de 0,17 h⁻¹. El aceite hidrodesulfurado A resultante tenía un punto de ebullición inicial de 190°C, un contenido en azufre del 0,3 por ciento en masa y un contenido en nitrógeno del 0,1 por ciento en masa.

El índice aromático del aceite hidrodesulfurado A determinado mediante el método de Knight usando un aparato de ¹³C-RMN era de 0,15. Los contenidos en compuestos saturados, asfalteno y resina determinados mediante el método de CCF eran del 60 por ciento en masa, el 2 por ciento en masa y el 6 por ciento en masa, respectivamente.

40 Se sometió un gasóleo a vacío desulfurado (contenido en azufre: 500 ppm en masa, densidad a 15°C: 0,88 g/cm³) a craqueo catalítico fluidizado produciendo así un residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado como segundo aceite pesado (denominado a continuación en el presente documento "residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A"). El residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A así producido tenía un punto de ebullición inicial de 180°C, un contenido en azufre del 0,1 por ciento en masa, un contenido en nitrógeno del 0,1 por ciento en masa y un índice aromático de 0,60.

45 Se mezclaron aceite hidrodesulfurado A y residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A a una razón en masa de 1:3 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

50 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de

dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 2]

5 Se obtuvo alquitrán de etileno producido durante el craqueo de nafta como segundo aceite pesado a partir del fondo de un fraccionador. El contenido en azufre, índice aromático y punto de ebullición inicial del alquitrán de etileno así obtenido fueron del 0,1 por ciento en masa, 0,70, y 170°C, respectivamente.

Se mezclaron aceite hidrodesulfurado A producido en el ejemplo 1 y el alquitrán de etileno a una razón en masa de 1:2 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

10 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

15 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 3]

20 Se mezclaron aceite hidrodesulfurado A producido en el ejemplo 1 y el alquitrán de etileno obtenido en el ejemplo 2 a una razón en masa de 1:3 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

25 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

30 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 4]

35 Se hidrodesulfuró un residuo de destilación atmosférica con un contenido en azufre del 1,8 por ciento en masa en presencia de un catalizador de Ni-Mo produciendo así un aceite hidrodesulfurado como primer aceite pesado (denominado a continuación en el presente documento "aceite hidrodesulfurado B"). Se llevó a cabo la desulfuración en condiciones en las que la presión total era de 10,1 MPa, la presión parcial de hidrógeno era de 6,9 MPa, la temperatura era de 410°C, la razón de hidrógeno/aceite era de 500 NI/l y la velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) era de 0,15 h⁻¹. El aceite hidrodesulfurado B resultante tenía un contenido en azufre del 0,3 por ciento en masa y un contenido en nitrógeno del 0,2 por ciento en masa.

40 El índice aromático del aceite hidrodesulfurado B determinado mediante el método de Knight usando un aparato de ¹³C-RMN era de 0,21. Los contenidos en compuestos saturados, asfalteno y resina determinados mediante el método de CCF eran del 53 por ciento en masa, el 2 por ciento en masa y el 7 por ciento en masa, respectivamente.

Se mezclaron aceite hidrodesulfurado B y residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A producido en el ejemplo 1 a una razón en masa de 1:3 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

45 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

50 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 5] (no según la invención reivindicada)

5 Se hidrodesulfuró un residuo de destilación atmosférica con un contenido en azufre del 3,0 por ciento en masa en presencia de un catalizador de Ni-Mo produciendo así un aceite hidrodesulfurado como primer aceite pesado (denominado a continuación en el presente documento “aceite hidrodesulfurado C”). Se llevó a cabo la desulfuración en condiciones en las que la presión total era de 22 MPa, la presión parcial de hidrógeno era de 20,5 MPa, la temperatura era de 370°C, la razón de hidrógeno/aceite era de 590 NI/l y la velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) era de 0,17 h⁻¹. El aceite hidrodesulfurado C resultante tenía un contenido en azufre del 0,2 por ciento en masa y un contenido en nitrógeno del 0,1 por ciento en masa.

10 El índice aromático del aceite hidrodesulfurado C determinado mediante el método de Knight usando un aparato de ¹³C-RMN era de 0,13. Los contenidos en compuestos saturados, asfalteno y resina determinados mediante el método de CCF eran del 64 por ciento en masa, el 1 por ciento en masa y el 6 por ciento en masa, respectivamente.

Se mezclaron aceite hidrodesulfurado C y residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A producido en el ejemplo 1 a una razón en masa de 1:3 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

15 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

20 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 6] (no según la invención reivindicada)

25 Se hidrodesulfuró un residuo de destilación atmosférica con un contenido en azufre del 1,8 por ciento en masa en presencia de un catalizador de Ni-Mo produciendo así un aceite hidrodesulfurado como primer aceite pesado (denominado a continuación en el presente documento “aceite hidrodesulfurado D”). Se llevó a cabo la desulfuración en condiciones en las que la presión total era de 24 MPa, la presión parcial de hidrógeno era de 22 MPa, la temperatura era de 370°C, la razón de hidrógeno/aceite era de 640 NI/l y la velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) era de 0,15 h⁻¹. El aceite hidrodesulfurado D resultante tenía un contenido en azufre del 0,2 por ciento en masa y un contenido en nitrógeno del 0,1 por ciento en masa.

30 El índice aromático del aceite hidrodesulfurado D determinado mediante el método de Knight usando un aparato de ¹³C-RMN era de 0,14. Los contenidos en compuestos saturados, asfalteno y resina determinados mediante el método de CCF eran del 69 por ciento en masa, el 1 por ciento en masa y el 5 por ciento en masa, respectivamente.

35 Se mezclaron aceite hidrodesulfurado D y residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A producido en el ejemplo 1 a una razón en masa de 1:3 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

40 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

45 [Ejemplo comparativo 1]

Se colocó aceite hidrodesulfurado A producido en el ejemplo 1 en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

50 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de

dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 2]

Se colocó residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A producido en el ejemplo 1 en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

5 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

10 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 3]

15 Se colocó el alquitrán de etileno producido en el ejemplo 2 en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

20 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 4]

25 Se usó como primer aceite pesado un aceite pesado producido mediante hidrodesulfuración en el que la presión parcial de hidrógeno era de menos de 5 MPa. Es decir, se hidrodesulfuró un residuo de destilación atmosférica con un contenido en azufre del 3,0 por ciento en masa en presencia de un catalizador de Ni-Mo produciendo así un aceite hidrodesulfurado como primer aceite pesado (denominado a continuación en el presente documento "aceite hidrodesulfurado E"). Se llevó a cabo la desulfuración en condiciones en las que la presión total era de 6 MPa, la presión parcial de hidrógeno era de 4 MPa, la temperatura era de 370°C, la razón de hidrógeno/aceite era de 590 NI/l y la velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) era de 0,17 h⁻¹. El aceite hidrodesulfurado E resultante tenía un punto de ebullición inicial de 190°C, un contenido en azufre del 1,5 por ciento en masa y un contenido en nitrógeno del 0,6 por ciento en masa.

35 El índice aromático del aceite hidrodesulfurado E determinado mediante el método de Knight usando un aparato de ¹³C-RMN era de 0,25. Los contenidos en compuestos saturados, asfalteno y resina determinados mediante el método de CCF eran del 60 por ciento en masa, el 5 por ciento en masa y el 7 por ciento en masa, respectivamente.

Se mezclaron aceite hidrodesulfurado E y residuo sometido a craqueo catalítico fluidizado A producido en el ejemplo 1 a una razón en masa de 1:3 produciendo así una alimentación para coque. Se colocó la alimentación en un tubo de ensayo y se calentó a presión atmosférica y una temperatura de 500°C durante 3 horas para coquizarse.

40 A continuación, se calcinó el coque así producido a una temperatura de 1200°C durante 5 horas produciendo así coque calcinado. Los contenidos en azufre y nitrógeno y la microrresistencia del coque resultante se exponen en la tabla 1 a continuación.

45 Se combinó el coque calcinado con el 30 por ciento en masa de una brea aglutinante basada en carbón y se formó como una pieza cilíndrica mediante una extrusora. Se calcinó la pieza a una temperatura de 1000°C durante una hora en un horno de mufla. Después de eso, se midió el coeficiente de dilatación térmica de la pieza calcinada. Además, se calentó la pieza desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 2800°C y se midió el grado de dilatación durante el calentamiento como soplado. Los resultados se exponen en la tabla 1.

50 Tal como resulta evidente a partir de los resultados expuestos en la tabla 1, la coquización de alimentaciones en las que se mezclaron aceites pesados primero y segundo específicos permitió la producción de coques de aguja bien equilibrados que tienen alta resistencia, baja tasa de dilatación térmica y se suprime el soplado (ejemplos 1 a 6).

Los ejemplos 5 y 6 no son según la invención reivindicada.

Tabla 1

	Contenido en azufre (% en masa)	Contenido en nitrógeno (% en masa)	Microrresistencia (%)	Tasa de dilatación térmica ($\times 10^{-6}$)	Soplado (% de Δ)
Ejemplo 1	0,2	0,1	38	1,2	0,1
Ejemplo 2	0,2	0,1	39	1,2	0,1
Ejemplo 3	0,1	0,1	38	1,3	0,1
Ejemplo 4	0,3	0,1	39	1,2	0,1
Ejemplo 5	0,2	0,1	38	1,2	0,1
Ejemplo 6	0,2	0,1	37	1,2	0,1
Ejemplo comparativo 1	0,5	0,3	36	1,8	0,6
Ejemplo comparativo 2	0,1	0,1	33	1,8	0,1
Ejemplo comparativo 3	0,1	0,1	33	2,0	0,1
Ejemplo comparativo 4	0,6	0,4	36	2,1	0,6

Aplicabilidad industrial

La presente invención proporciona coque de petróleo que tiene una alta resistencia y un coeficiente de dilatación térmica suficientemente pequeño y se suprime suficientemente el soplado, y un procedimiento de producción del coque de petróleo y por tanto tiene un gran valor industrial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de coque de petróleo que comprende las etapas de:
5 hidrodeshulfurar un aceite pesado con un contenido en azufre del 1 por ciento en masa o más en condiciones en las que la presión total es de 10 MPa o más y menos de 16 MPa y la presión parcial de hidrógeno es de 5 MPa o más y 16 MPa o menos para producir un primer aceite pesado con un contenido en azufre del 1,0 por ciento en masa o menos, un contenido en nitrógeno del 0,5 por ciento en masa o menos y un índice aromático de 0,1 o más;
mezclar el primer aceite pesado y un segundo aceite pesado con un índice aromático de 0,3 o más y un punto de ebullición inicial de 150°C o superior para producir una alimentación; y
10 coquizar la alimentación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer aceite pesado tiene un contenido en compuestos saturados del 50 por ciento en masa o más y un total de un contenido en asfaleno y un contenido en resina del 10 por ciento en masa o menos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la etapa de hidrodeshulfurar residuo de destilación atmosférica o residuo de destilación a vacío como aceite pesado para producir el primer aceite pesado.
15
4. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la etapa de someter a craqueo fluidizado catalítico un gasóleo a vacío o gasóleo a vacío desulfurado para producir el segundo aceite pesado.