

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 588**

21 Número de solicitud: 201490104

51 Int. Cl.:

C10B 57/12 (2006.01)

B01D 19/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

15.03.2013

30 Prioridad:

19.03.2012 US 61/612,852

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.03.2015

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

13.05.2015

Fecha de la concesión:

09.02.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

16.02.2016

73 Titular/es:

FOSTER WHEELER USA CORPORATION

(100.0%)

585 North Dairy Ashford Road

77079 Houston US

72 Inventor/es:

ELLIOTT, John Daniel y

WAGGONER, Jerry Neil

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MÉTODO PARA REDUCIR EL USO DE ANTIESPUMANTE DE SILICONA EN PROCESOS DE COQUIZACIÓN RETARDADA**

57 Resumen:

La presente invención proporciona un proceso de coquización de petróleo mejorado en el que se reduce el riesgo de envenenamiento con silicona de las unidades aguas debajo de los tambores de coque. El método de la presente invención controla la capa de espuma en el interior del tambor de coque mediante la inyección de un agente antiespumante de silicona en un fluido portador sumamente aromático tal como aceite de lechada.

ES 2 531 588 B1

**MÉTODO PARA REDUCIR EL USO DE ANTIESPUMANTE DE SILICONA EN
PROCESOS DE COQUIZACIÓN RETARDADA**

DESCRIPCIÓN

Referencias cruzadas a solicitudes relacionadas

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio conforme a 35 U.S.C. § 119(e) de la solicitud de patente provisional de los EE. UU. con N° de serie 61/612.852 presentada el 19 de marzo de 2012, la cual se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad como si se hubiera expuesto completamente en el presente documento.

Antecedentes de la invención

- 10 Una refinería de petróleo moderna está diseñada para maximizar la producción de productos líquidos seleccionados a partir de petróleo crudo. Además de los bien conocidos procesos de destilación atmosférica y de vacío que se usan para proporcionar productos refinados, muchas refinerías utilizan coquizadores de petróleo para procesar adicionalmente los materiales residuales que quedan después de la destilación. Los tres
15 procesos de coquización comunes, coquización fluida, flexi-coquización y retardada, se usan desde hace décadas. En ese sentido, las condiciones operativas comunes para la coquización de petróleo se conocen bien en toda la industria.

- Durante el ciclo de carga del proceso de coquización, se forma una capa de espuma sobre la superficie de la materia prima a medida que esta carga el tambor de coque. Los
20 operarios han de controlar la formación de espuma en el interior de los tambores de coque, de lo contrario la espuma se introducirá en la línea de vapor aérea dando como resultado un bloqueo.

- La gestión de la inyección de agente antiespumante (AF, *anti-foam*) de silicona es crítica debido a que cualquier arrastre del material de silicona a través de la línea de vapor
25 aérea envenenará el catalizador que se encuentra en las unidades operativas de aguas abajo tal como la unidad de hidrotratamiento. Por lo tanto, las operaciones que usan muy poco agente AF a base de silicona pueden generar un desbordamiento de espuma y llevar la silicona aguas abajo. No obstante, el uso excesivo del agente AF a base de silicona, debido a la inyección continua, aumenta los costes, puede reducir la producción
30 de líquidos valiosos y puede conducir a un material de coque no deseable.

Las reacciones de coquización retardada dan lugar a la formación de espuma en los

tambores de coque que, de no estar controlada, puede llevar alquitranes pesados y coque más allá del tambor de coque al interior de las canalizaciones y el sistema de destilación. Un desbordamiento de espuma incontrolado volverá las canalizaciones y la torre fraccionadora en el coquizador no operativas y requerirá una parada de la unidad para la limpieza y la reparación de cualesquiera elementos mecánicos dañados. Esto es muy costoso y los operarios de los coquizadores retardados lo evitan al suprimir el frente de espuma en el tambor de coque que se forma durante la conversión térmica de materia prima del coquizador en coque y una gama de vapores.

Por lo general, la supresión de espuma se logra mediante la inyección de material de silicona de alto peso molecular en forma de polidimetilsiloxanos (PDMS) en el tambor de coque. El PDMS se descompone debido a la alta temperatura en el tambor de coque y la mayor parte de los productos de PDMS craqueado se vaporizan y se arrastran y contaminan los líquidos de hidrocarburo que se recuperan en la torre fraccionadora de aguas abajo. La contaminación da lugar a un envenenamiento de catalizador en las unidades de refino que se usan para procesar adicionalmente los líquidos del coquizador para dar productos acabados.

Los tambores de coque se usan para proporcionar el tiempo de residencia que se requiere para la compleción de las reacciones térmicas en un modo por lotes con una alimentación continua de materia prima caliente. Cuando se carga el tambor de coque, la materia prima caliente se cambia a otro tambor de coque que se ha preparado para recibir la misma. Para minimizar la cantidad de PDMS que se usa, por lo general esta se inyecta solo en la última parte del ciclo de carga de tambor de coque y durante unas pocas operaciones subsiguientes cuando los líquidos espumantes y reactivos se encuentran lo más cerca de la salida del tambor de coque. Durante estas últimas fases del ciclo de tambor, el tambor puede experimentar sobrepresiones. Una pequeña y abrupta reducción en la presión puede dar como resultado un aumento significativo en la altura de espuma, corriendo el riesgo de un desbordamiento de espuma. Esto es particularmente cierto cuando ha habido incluso una pequeña reducción en la temperatura interna del tambor de coque.

La formación de espuma está provocada por la viscosidad y tensión superficial más alta de los líquidos parcialmente convertidos en el tambor de coque y los vapores de tambor sopladados a través del líquido. Son formas comunes de reducir el riesgo de desbordamientos de espuma y el uso de PDMS:

1. Proporcionar un espacio de vapor más alto en el tambor de coque cuando el ciclo de carga de tambor de coque se ha completado. Esto puede tener unas implicaciones negativas en los costes operativos o requerir modificaciones en las unidades.

2. Aumentar la temperatura de la alimentación al tambor de coque para reducir la viscosidad y tensión superficial de la masa reactiva de líquido parcialmente convertido. El calor de reacción se suministra mediante un calentador de caldeo de aguas arriba que puede limitarse en cuanto a su capacidad para funcionar a unas temperaturas más altas de manera efectiva y económica. En algunos casos, la elevación de la temperatura de coquización tiene consecuencias de proceso no deseables que pueden afectar a las propiedades de los productos de coque.

3. Añadir aceites más aromáticos a la materia prima. Esto requiere que el aceite añadido, normalmente aceite de lechada clarificado (CSO, *clarified slurry oil*) a partir de una unidad de craqueo catalítico de fluido, se proporcione en un volumen suficiente para afectar de manera beneficiosa a las propiedades del líquido de tambor. Un material de uso común se denomina aceite de decantación o aceite de lechada clarificado (CSO). Si se requiere demasiado, puede formarse una recirculación no deseable de CSO no convertido entre el coquizador retardado y la unidad de craqueo catalítico de fluido (FCCU, *Fluid Catalytic Cracking Unit*).

El PDMS se administra al refinador como un líquido diluido con líquido de hidrocarburo habitualmente con propiedades de queroseno. Por lo general, la distribución de este líquido antiespumante en el tambor de coque se logra mediante una dilución adicional del antiespumante en un aceite portador, normalmente una fracción de gasóleo ligera y / o pesada producida por el coquizador retardado.

La espuma se produce por las acciones que se han descrito en lo que antecede y debido a que la alimentación y vaporización tiene lugar de forma continua a través del ciclo de coquización, la espuma se provee de forma continua a medida que se drenan las burbujas de espuma. El PDMS cambia las propiedades de líquido en la espuma dando lugar a que esta se drene más rápidamente, dando como resultado una altura reducida de la espuma.

Se desean mejoras adicionales en el presente proceso de coquización. En particular, se desean unos procesos mejorados que controlen la formación de espuma con el fin de potenciar la producción de líquido a la vez que mejoran el material de coque. Además, un método de control de espuma de coquización que reduce la cantidad del agente AF a

base de silicona que se usa potenciará de manera particular el proceso de coquización.

Descripción detallada de realizaciones a modo de ejemplo

Las materias primas a todos los coquizadores varían cada cierto tiempo. Por lo tanto, un experto en la materia está acostumbrado a ajustar las tasas de inyección, los tiempos y las cantidades de agente AF para responder por las variables de cada materia prima. Debido a que la coquización retardada es, con mucho, el método de coquización más común que se usa hoy en día, la presente invención se describirá en el ámbito de un proceso de coquización retardado. No obstante, los expertos en la materia reconocerán que los siguientes métodos de antiespumante de silicona pueden aplicarse de igual manera a los métodos de coquización fluida y flexi-coquización.

La invención que se reivindica se dirige al uso de líquidos de hidrocarburo sumamente aromáticos como el fluido portador que se usa para inyectar antiespumante en el tambor de coque. De esta forma, la aromaticidad del fluido portador modificaría las propiedades de los líquidos en las burbujas de espuma, que es relativamente pequeña en comparación con la totalidad de la masa de líquido parcialmente convertido. De esta forma, se aumenta la efectividad del PDMS para el drenaje de espuma y puede usarse menos PDMS.

En una realización de la invención, la concentración de PDMS en el fluido de inyección se reduce en virtud del uso de un aceite portador sumamente aromático.

En una realización adicional de la invención, la cantidad de PDMS que se combina con el aceite portador se reduce en un 30 % o más en relación con las composiciones de la técnica anterior.

En una realización de la invención, el aceite portador que se usa para combinar el PDMS tiene una concentración de compuestos aromáticos en peso mayor que un 90 %.

Los fluidos portadores que pueden considerarse para el servicio incluyen, pero puede que no se limiten a: aceite de ciclo ligero, aceite de ciclo pesado o aceite de lechada clarificado (CSO) a partir de una FCCU; Líquidos a partir de una unidad de pirólisis de etileno; o Gasóleos a partir de la coquización o el re-craqueo de hidrocarburos previamente craqueados tal como la coquización de CSO.

En una realización de la invención, se inyecta PDMS en el tambor de coque, en especial en la última parte del ciclo de tambor de coque y unas pocas etapas subsiguientes a

través del tambor despresurizándose al sistema de purga del coquizador para recuperación de hidrocarburos, vapor de agua de enfriamiento y vapor de agua. Otra realización de la invención se dirige al uso de un fluido portador para PDMS que es más aromático que los líquidos que se producen en el coquizador retardado. El CSO es un
 5 vehículo preferido debido a que este contiene una cantidad significativa de masa que no se vaporizará en la mayor parte de los tambores de coque y, por lo tanto, proporciona un periodo de tiempo más prolongado para afectar al drenaje de espuma.

Una operación de coquización típica usa dos tambores de coquización. Cada tambor realiza ciclos a través de ocho etapas convencionales:

- 10 1. Carga de tambor / conversión de coque - La materia prima se introduce en un tambor previamente calentado, que comienza a cargarse con coque. (En el presente documento, se hace referencia al tiempo que se requiere para cargar el tambor hasta el nivel deseado como ciclo de carga, etapa de carga o tiempo de carga). Una vez que un tambor está
 15 lleno, la materia prima se dirige hacia un tambor vacío y el tambor lleno se pone fuera de línea.
2. Purga con vapor de agua - Extracción con vapor de agua para ayudar a separar del coque cualquier hidrocarburo líquido residual.
3. Enfriamiento con agua - Enfriamiento con agua del tambor lleno y fuera de línea hasta que el coque en el tambor se ha enfriado hasta entre 200 y 275 °F (entre 93,3 y 135 °C).
- 20 4. Drenaje - El agua de enfriamiento se retira del tambor de coque fuera de línea.
5. Extracción de cabezas - retirada, del tambor de coque fuera de línea, de las cabezas de tambor de arriba y de debajo.
6. Descoquización - Se usa agua a alta presión para cortar el coque en el interior del tambor. El coque y el agua atraviesan el fondo del tambor al interior del sistema de
 25 manejo de coque.
7. Instalación de cabezas y realización de ensayos - Reinstalación de los cabezales de tambor y realización de ensayos de presión del tambor con vapor de agua.
8. Calentamiento - Se dirigen vapor de agua y vapores de hidrocarburo calientes a partir del tambor en línea a través del tambor de coque fuera de línea.

La etapa de carga de tambor / conversión de coque determina principalmente el tiempo de ciclo para el tambor de coque. El producto de coque deseado y la producción de líquido deseada dictan el tiempo que se requiere para la etapa inicial. En la mayor parte de las operaciones de coquización, los tiempos de ciclo varían entre doce y veinticuatro horas, siendo lo más común un ciclo de veinticuatro horas. Bajo estas condiciones y dependiendo del tamaño de tambor, las tasas de procesamiento de tambor pueden variar entre aproximadamente 8000 barriles al día y 50000 barriles al día (bpd, *barrels per day*).

Dependiendo del tamaño de tambor, los tiempos de carga pueden variar entre aproximadamente 8 y aproximadamente 18 horas. Los tiempos de carga se calculan fácilmente por los expertos en la materia sobre la base del volumen interno de tambor de coque y el caudal de materia prima en el interior del tambor. Para maximizar la producción, el tambor se carga tan completamente como es posible. Por lo general, se usan unos indicadores de nivel nuclear (que no se muestran) u otros dispositivos adecuados para supervisar el nivel de fluido en el tambor en diversas fases de carga. La sobrecarga del tambor puede conducir a un “desbordamiento de espuma” y a la obstrucción de la línea de vapor aérea con coque.

El agente AF se usa para controlar los niveles de espuma y para manipular la formación de coque. En general, el agente AF se inyecta a través de cualquier boquilla convencional ubicada cerca del techo del tambor. El agente AF se almacena, en general, en un tanque u otro dispositivo similar y se calienta previamente hasta una temperatura de entre aproximadamente 425 °C y aproximadamente 460 °C (aproximadamente 800 °F y aproximadamente 860 °F), tal como es conocido por los expertos en la materia.

Durante la carga del tambor de coque y durante la conversión de la materia prima en coque, la materia prima experimenta un proceso de craqueo térmico en el que se producen material líquido y gas adicionales. El producto del tambor de coque, en formas de vapor y gaseosa, sale del tambor a través de una línea de vapor aérea. Por lo general, la temperatura de vapor de la salida de tambor es de entre 410 °C y 455 °C (775 °F y 850 °F). Los vapores producidos se enfrían en la línea de vapor aérea y, de manera subsiguiente, pasan a una unidad de procesamiento tal como una torre fraccionadora del coquizador.

En el proceso que se ha descrito en lo que antecede, la inyección del agente AF tiene lugar a la conclusión de la etapa de carga del ciclo de coquización. La mayor parte de los tambores de coque portan una boquilla u otro acceso adecuado para inyectar agente AF.

Tal como conocen los expertos en la materia, la inyección del agente AF tiene lugar preferiblemente a una presión suficiente para asegurar que el agente AF alcanza la capa de espuma antes de vaporizarse y verse barrido del tambor. La tasa de inyección de agente AF (presión y volumen / tiempo) variará dependiendo de la altura de la materia prima y de la capa de espuma en el tambor. Bajo procedimientos operativos convencionales, la inyección de agente AF comienza cuando el llenado del tambor es de aproximadamente dos tercios.

En un aspecto, la presente invención proporciona un método de uso de un agente AF que comprende un fluido portador para impedir el desbordamiento de espuma en el proceso de coquización. En una realización de la invención, el agente AF es PDMS y el fluido portador es CSO. El aceite de lechada es un producto de la unidad de craqueo catalítico que se encuentra normalmente en una refinería de petróleo. A pesar de que se conoce el uso de aceite de lechada como un componente de la materia prima para el coquizador, los métodos de la técnica anterior no han usado aceite de lechada como un agente AF. Preferiblemente, el aceite de lechada es un aceite de lechada clarificado que se encuentra sustancialmente libre de catalizador y de otros materiales que se encuentran normalmente en los fondos de la torre de craqueo catalítico.

Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la materia a partir de una consideración de la presente memoria descriptiva o de la práctica de la invención que se divulga en el presente documento. No obstante, se considera que la memoria descriptiva anterior es meramente a modo de ejemplo de las realizaciones preferidas de la presente invención. Las siguientes reivindicaciones definen el alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un agente antiespumante para inyección en un tambor de coque, caracterizado por que dicho agente antiespumante comprende silicona en forma de polidimetilsiloxanos PDMS y un aceite portador, en que dicho aceite portador tiene una concentración de compuestos aromáticos en peso mayor que un 90 %.
2. El agente antiespumante de la reivindicación 1, caracterizado por que dicho aceite portador está seleccionado de entre el grupo que consiste en aceite de ciclo ligero, aceite de ciclo pesado y aceite de lechada clarificado CSO a partir de una Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado FCCU.
3. El agente antiespumante de la reivindicación 2, en el que el aceite portador es CSO.

15



- ②① N.º solicitud: 201490104
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.03.2013
③② Fecha de prioridad: **19-03-2012**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C10B57/12** (2006.01)
B01D19/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005109675 A1 (KREMER LAWRENCE N) 26.05.2005, párrafos [0008-0012],[0017].	1-3
X	US 3700587 A (HYDE JAMES A) 24.10.1972, columna 1, líneas 26-38; columna 1, línea 52 – columna 2, línea 3.	1-3
X	US 4082690 A (FARMINER KENNETH W) 04.04.1978, columna 1, líneas 1-18,39-55; columna 2, líneas 12-23.	1-3
A	WO 2010080147 A1 (UNIV TULSA et al.) 15.07.2010, párrafos [005-007],[017-019].	1-3
A	US 4969988 A (JAIN ANIL K et al.) 13.11.1990, columna 2, líneas 53-62.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.05.2015

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10B, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.05.2015

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 2,3

SI

Reivindicaciones 1

NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones

SI

Reivindicaciones 1-3

NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005109675 A1 (KREMER LAWRENCE N)	26.05.2005
D02	US 3700587 A (HYDE JAMES A)	24.10.1972
D03	US 4082690 A (FARMINER KENNETH W)	04.04.1978

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un agente antiespumante de uso en reacciones de coquización que comprende silicona en forma de polidimetilsiloxanos (PDMS) y un aceite portador con una concentración de compuestos aromáticos superior al 90% en peso.

El documento D01 divulga un agente antiespumante utilizado para prevenir o reducir la formación de espuma sobre la superficie de los compuestos de alimentación a los tambores de coquización que se basa en polidimetilsiloxano lineal y polidimetilsiloxano reticulado y en el que uno de los vehículos utilizados para facilitar la manipulación es un disolvente aromático (Ver párrafos [0008-0012] y [0017]).

El documento D02 divulga un agente antiespumante de uso en procesos de coquización retardada basado en polidimetilsiloxanos (PDMS) dispersados en disolventes de derivados del petróleo, como aceites aromáticos (Ver columna 1, líneas 26-38; columna 1, línea 52 - columna 2, línea 3).

El documento D03 divulga un método para prevenir la formación de espumas en procesos de coquización en el que el agente antiespumante comprende polidimetilsiloxano, una resina de siloxano y un disolvente (ej. xileno o tolueno) (Ver columna 1, líneas 1-18 y 39-55; columna 2, líneas 12-23).

Son conocidas por tanto en el estado de la técnica las composiciones de agentes antiespumantes de uso en operaciones de coquización que contienen silicona en forma de polidimetilsiloxanos (PDMS) y un aceite portador aromático (Ver cualquiera de los documentos D01, D02 ó D03). En consecuencia, el objeto de la reivindicación 1 no cumple con el requisito de novedad (Art. 6 LP).

Las reivindicaciones 2 y 3 recogen diferentes corrientes que pueden ser utilizadas como aceite portador en la formulación del agente antiespumante de silicona (PDMS). La selección de dichos aceites portadores no se considera inventiva, ya que la ventaja de su utilización deriva directamente de la naturaleza aromática de los mismos, y un experto en la materia podría seleccionar cualquiera de las corrientes propuestas, entre las corrientes de naturaleza aromática disponibles en refinería, para la formulación de un agente antiespumante de silicona con una expectativa razonable de éxito (Art. 8 LP).