



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 062**

51 Int. Cl.:
C10B 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02759425 .8**

96 Fecha de presentación : **22.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1419215**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Proceso para producir coque más uniforme y de mayor calidad.**

30 Prioridad: **24.08.2001 US 314652 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

73 Titular/es: **ConocoPhillips Company**
600 North Dairy Ashford
Houston, Texas 77079, US

72 Inventor/es: **Newman, Bruce, A.;**
McConkey, Ivan, G.;
Roth, James, R. y
Goddard, Bruce, R.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 311 062 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir coque más uniforme y de mayor calidad.

5 Campo técnico

El presente invento se refiere a un proceso de coquización retardada. Más particularmente, el invento se refiere a un proceso de coquización retardada para producir un coque más uniforme y de mayor calidad.

10 Antecedentes del invento

Los procesos de coquización se han practicado durante muchos años y son una fuente importante de ingresos para muchas refinерías. En un proceso de coquización, se descompone térmicamente una materia prima de hidrocarburos pesados, o se craquea, para dar lugar a coque y productos de hidrocarburos más ligeros. De los diferentes tipos de procesos de coquización empleados actualmente en la industria de refinado de petróleo, la coquización retardada ha surgido como la tecnología escogida por la mayoría de los refinadores debido a sus reducidos costes de inversión y a su capacidad para producir rendimientos de productos comparables pero de mayor calidad.

La patente de EE.UU. N°. 4.929.339 describe un método para acondicionar coque retardado que incluye permitir la formación de coque en una primera cámara o tambor de coque, al tiempo que simultáneamente se acondiciona coque en un segundo tambor de coque haciendo fluir a través suyo un fluido de acondicionamiento de hidrocarburos recirculado desde otra parte del aparato de coquización. El fluido de acondicionamiento tiene una temperatura mayor que 750°F (399°C) y menor que 1000°F (538°C).

Un proceso típico de coquización retardada es un proceso semi-continuo en el que se calienta una materia prima de hidrocarburos pesados hasta la temperatura de craqueo, empleando una fuente de calor tal como un horno de coque. A continuación, la materia prima caliente se introduce de forma continua en un tambor de coque, en el que tiene lugar la reacción, debido al calor contenido, que convierte la materia prima en coque y vapores craqueados. Los vapores craqueados se pasan vía aérea a un dispositivo de destilación fraccionada de coque, se condensan y se recuperan en forma de productos de hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Si se desea, es posible reciclar las partes inferiores del dispositivo de destilación fraccionada a la materia prima. Cuando el contenido del tambor de coque alcanza un nivel pre-determinado, se cambia el suministro de materia prima a otro tambor, y el tambor lleno se enfría y se descoquiza. El proceso íntegro para un tambor, desde comienzo de ciclo de llenado hasta comienzo de ciclo de llenado, puede precisar entre 18 y 120 horas.

Dependiendo del diseño del sistema, de los parámetros de operación y de la materia prima, la coquización retardada es capaz de producir un intervalo de calidades de coque que presentan diferentes propiedades físicas. Las propiedades del coque determinan su uso y valor económico. El coque de elevada calidad, coque de aguja, es un componente principal de los electrodos de grafito empleados en los hornos de arco eléctrico que se utilizan en la industria del acero. El coque de aguja se produce a partir de una materia prima de bajo contenido en azufre, bajo contenido en metales, altamente aromática y bajo contenido en compuestos asfálticos, y que se caracteriza por tener un reducido coeficiente de expansión térmica (“CTE”) y elevada densidad. Incluso pequeños cambios en CTE del coque y en la densidad pueden suponer efectos importantes sobre las propiedades del electrodo. El coque de calidad intermedia, coque de ánodo, se emplea principalmente para la producción de ánodos utilizados en la fabricación de aluminio. El coque de ánodo, que presenta unas especificaciones técnicas y un valor económico entre el coque de aguja y el coque de combustible, se produce a partir de una materia prima de bajo contenido en azufre y de relativamente bajo contenido en metales. Mientras que CTE no constituye un factor en la caracterización del coque de ánodo, para dicho coque resulta deseable una elevada densidad. El término “perfeccionado” se emplea algunas veces para referirse al coque de aguja, pero ya que el coque de aguja y el coque de ánodo presentan mayor valor económico que el coque de combustible, el término también se utiliza, dependiendo del contexto, para referirse a cualquier coque que presenta una o más cualidades que lo hacen mejor que el coque de combustible. El coque de combustible se emplea principalmente como combustible en centrales eléctricas y hornos de cemento. El coque de combustible, que presenta el valor económico más bajo, se produce a partir de una materia prima de elevado contenido en azufre y elevado contenido en metales.

En el proceso de coquización retardada, la materia prima se introduce en el tambor de coquización durante el ciclo de llenado completo. Si el ciclo de llenado dura 30 horas, la materia prima introducida en primer lugar en el tambor de coquización se somete a condiciones de coquización durante ese período de tiempo de 30 horas. No obstante, cada incremento sucesivo de la materia prima, se somete a coquización durante un período de tiempo menor, y la parte final de la materia prima introducida en el tambor de coquización se somete a condiciones de coquización únicamente durante un período de tiempo relativamente corto. A la vista de esto, pueden encontrarse problemas a la hora de obtener un producto de coque que presente propiedades uniformes a lo largo de todo el tambor. Generalmente, el coque producido cerca de la parte superior del tambor, donde los tiempos de reacción son cortos, presenta propiedades físicas diferentes al coque producido en el resto del tambor. La materia prima no convertida del tambor de coquización al final del proceso de coquización puede dar lugar a la formación de un coque que presenta un elevado contenido en materia volátil. No obstante, a lo largo del tambor de coque, es posible encontrar coque que presenta distintas cantidades de materia volátil, lo que sugiere que la resistencia, porosidad y tamaño de partícula del coque no son uniformes a lo largo de todo el tambor. El coque que no presenta propiedades uniformes a lo largo de todo el tambor presenta problemas tanto en la producción de electrodos para la industria del acero como en la producción de ánodos

ES 2 311 062 T3

para la industria del aluminio. Tal inconsistencia puede conducir a un pobre rendimiento del electrodo y/o al craqueo prematuro del electrodo.

En la producción de coque, existen intereses conflictivos. Las elevadas temperaturas de coquización aumentan las velocidades de reacción y reducen los tiempos de reacción, pero disminuyen el rendimiento de coque. Además, en un determinado punto, las temperaturas elevadas dan lugar a coque que presenta valores de CTE más elevados. Por el contrario, temperaturas de coquización bajas, normalmente, dan lugar a velocidades de reacción más lentas y a tiempos de reacción más largos, pero aumentan el rendimiento de coque y producen coque con valores de CTE más bajos. La presión, la velocidad de llenado y la relación de reciclaje también influyen sobre el rendimiento y la calidad del coque. Por tanto, es necesario alcanzar un punto aceptable entre producción de coque de baja calidad/elevada cantidad y producción de coque de alta calidad/baja cantidad, que proporcione la mayor cantidad de coque capaz de cumplir las especificaciones de calidad a escala industrial. En la fabricación de coque de aguja, por ejemplo, se conoce el hecho de llevar a cabo la reacción de coquización a bajas temperaturas de coquización y, tras haberse producido el llenado del tambor y haber cesado la introducción de materia prima, tratar con calor el coque resultante poniéndolo en contacto con un material no formador de coque, que se encuentra en estado de vapor, a una temperatura mayor que la temperatura de coquización. Este tipo de operación no resulta deseable debido a la formación de material "esponjoso" de baja densidad durante el cambio a los vapores no formadores de coque. El problema de la formación de material esponjoso se ha resuelto llevando a cabo la reacción de coquización a bajas temperaturas de coquización y, tras haberse producido el llenado del tambor y haber cesado la introducción de materia prima, tratar con calor el coque resultante poniéndolo en contacto con una mezcla de un aceite mineral aromático capaz de formar coque y un material que no experimenta coquización, a una temperatura igual o mayor que la temperatura de coquización y, posteriormente y de manera opcional, tratar térmicamente de nuevo el coque poniéndolo en contacto con un material que no experimenta coquización a una temperatura mayor que la temperatura de coquización. Aunque este tipo de operación reduce la formación del material esponjoso, presenta los inconvenientes de complejidad de procesado adicional asociada a la utilización de la mezcla y de tiempo de procesado adicional asociado a las etapas de tratamiento con calor.

Resultaría ventajoso proporcionar un proceso de coquización retardada que pueda producir coque con propiedades físicas mejoradas y/o producir coque con propiedades físicas uniformes a lo largo de todo el tambor de coque. También resultaría deseable proporcionar un proceso simple y rentable que pueda aumentar la capacidad de producción de coque de las instalaciones de coquización existentes, por ejemplo, disminuyendo, si no eliminando, la necesidad de utilizar una etapa de tratamiento con calor.

Sumario del invento

El invento proporciona un proceso de coquización retardada para preparar coque perfeccionado que presenta propiedades mejoradas. El proceso del invento también proporciona ventajas operacionales y, de manera ventajosa, mejora la calidad y la uniformidad de las propiedades del coque a lo largo de todo el tambor de coque. El proceso de coquización retardada del invento puede reducir la cantidad de coque con materia altamente volátil, que normalmente se encuentra cerca de la región superior del tambor de coquización, y también pueden proporcionar una calidad de coque más uniforme a lo largo de todo el tambor. De manera ventajosa, el proceso del invento aplica un perfil de temperatura para mejorar las condiciones cinéticas de la reacción del proceso de coquización. Esto contribuye a aliviar las variaciones de la calidad del coque y/o en el rendimiento debidas a las variaciones entre lotes de la materia prima. Mientras que se describe el proceso del invento en su aplicación a coque de aguja, también puede emplearse con coques de otras calidades tales como coque de ánodo, para el que resulta deseable un contenido reducido de materia volátil, una densidad mejorada y/o mayores propiedades de uniformidad a lo largo de todo el tambor de coque.

El presente invento se refiere a un método de coquización retardada para preparar coque perfeccionado, en el que se suministra una materia prima calentada a un tambor de coquización a una primera temperatura media de entrada en el tambor durante alrededor de la primera mitad de un ciclo de llenado, y en el que la materia prima se suministra a otra temperatura media de entrada en el tambor durante alrededor de la segunda mitad del ciclo de llenado. La temperatura media de entrada del tambor durante la segunda mitad del ciclo de llenado es de al menos 1,11°C (2°F) mayor que la primera temperatura media.

En otro aspecto del invento, se proporciona un proceso de coquización retardada que puede combinarse de manera fácil y ventajosa con otras etapas de proceso para lograr mejoras adicionales en las operaciones de coquización y/o en la calidad del coque.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama que ilustra perfiles de temperatura ejemplares.

La Fig. 2 es un proceso esquemático de una realización de un sistema de coquización básico útil para el invento.

La Fig. 3 es un proceso esquemático de otra realización de un sistema de coquización útil para el invento, con dos hornos.

La Fig. 4 es un proceso esquemático de otra realización de un sistema de coquización útil para el invento, con un horno y dos corrientes de alimentación.

ES 2 311 062 T3

La Fig. 5 es un diagrama que ilustra los perfiles de temperatura practicados por los Ejemplos 1-3.

La Fig. 6 es un diagrama que muestra los datos de la materia volátil como función del nivel del tambor de los Ejemplos 1 y 2.

La Fig. 7 es un diagrama que muestra los datos de la materia volátil como función del nivel del tambor de los Ejemplos 1 y 3.

La Fig. 8 es un gráfico que ilustra los datos del Ejemplo 5.

La Fig. 9 es un gráfico que ilustra los datos del Ejemplo 6.

La Fig. 10 es un diagrama que muestra perfiles de presión ejemplares.

La Fig. 11 es una imagen de un Micrografo de Barrido Electrónico (SEM) de un coque que presenta una textura de desinclinación óptica normalizada de alrededor de 50.

La Fig. 12 es una imagen de un SEM de un coque que presenta una textura de desinclinación óptica normalizada de alrededor de 200.

La Fig. 13 es un gráfico que muestra el perfil de temperatura practicado en el Ejemplo 4.

La Fig. 14 es un gráfico que ilustra los datos de materia volátil en función del nivel del tambor del Ejemplo 4.

En los diferentes dibujos, símbolos de referencia similares indican elementos similares.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El presente invento resulta útil para procesos de coquización retardada. Por razones de simplicidad, generalmente el término “retardada” se ha omitido en la presente memoria, pero se pretende que el invento abarque la utilidad en dichos procesos de coquización retardada. También por razones de simplicidad, generalmente se ha utilizado la expresión “coque perfeccionado” en la presente memoria con su significado más amplio, es decir, “cualquier coque que presente una o más cualidades que lo hagan superior al coque de combustible”.

Se pretende que los siguientes términos tengan los siguientes significados:

“temperatura convencional” se refiere a la temperatura de entrada del tambor de materia prima que se emplearía para producir coque de calidad particular a partir de una materia prima dada, dependiendo de las condiciones de operación (por ejemplo, duración del ciclo de llenado, presión de operación, o relación de reciclaje) si la temperatura de entrada del tambor de materia prima fuese la misma a lo largo de todo el ciclo de llenado;

“entrada del tambor” se refiere a la posición en la que la materia prima penetra en el tambor de coque;

“temperatura de materia prima” se refiere a la temperatura de la materia prima suministrada al tambor de coque, medida en la entrada del tambor, bien en grados Fahrenheit o Celsius;

“ciclo de llenado” es el período de tiempo durante el cual se suministra la materia prima al tambor de coque, y generalmente representa el tiempo para llenar el tambor de coque hasta un volumen de interés;

“velocidad de llenado” se refiere al volumen de materia prima por unidad de tiempo que se suministra al tambor de coquización;

“tratamiento térmico” o “estabilización térmica” se refiere a un proceso durante el cual se suministra una materia susceptible o no de coquización a un tambor de coque seguido de un ciclo completo de llenado;

“normal” significa que abarca las condiciones de proceso convencionales;

“salida de cabecera” o “salida del tambor de cabecera” se refiere a la posición por la que salen los vapores craqueados del tambor de coque;

“presión” o “presión de operación” se refiere a la presión interna del tambor de coque durante el ciclo de llenado, medida en la salida de cabecera del tambor de coquización; y

“perfilar” o “perfil” es indicativo de que el parámetro del proceso se ha ajustado a un valor tal que el parámetro del proceso corresponde a un tiempo determinado durante el proceso de coquización.

Materias primas apropiadas para producir coque de aguja son materias primas de bajo contenido en compuestos asfálticos, de elevado contenido en compuestos aromáticos, y de bajo contenido en metales y en azufre, mientras

ES 2 311 062 T3

que las que resultan apropiadas para producir coque de ánodo son materias primas de bajo contenido en azufre y de relativamente bajo contenido en metales.

Materias primas apropiadas incluyen, pero no se limitan a, aceite de decantación, alquitranes de pirolisis o etileno, residuos de vacío, gasóleo de vacío, alquitranes térmicos, gasóleo pesado de coquizador, gasóleo de atmósfera virgen, bitumen arenoso de alquitrán sometido a extracción o pez de alquitrán mineral sometido a extracción. El aceite de decantación, también denominado como aceite en suspensión o aceite clarificado, se obtiene a partir del efluente de destilación fraccionada del craqueo catalítico de gasóleo y/o de aceites residuales. El alquitrán de pirolisis o de etileno es un aceite mineral aromático pesado que procede del craqueo térmico a temperatura elevada de aceites minerales para producir olefinas tales como etileno. El residuo de vacío es un aceite residual relativamente pesado que se obtiene mediante vaporización instantánea o destilación de un aceite residual a vacío. El gasóleo de vacío es un material ligero que se obtiene mediante vaporización instantánea o destilación a vacío. El alquitrán térmico es un aceite pesado que se obtiene mediante destilación fraccionada del material producido mediante craqueo térmico de gasóleo, aceite de decantación o materiales similares. El gasóleo pesado de coquizador es un aceite pesado que se obtiene a partir de productos líquidos generados en la coquización de aceites hasta producir coque. El gasóleo atmosférico virgen se produce mediante la destilación fraccionada de aceite crudo a presión atmosférica o por encima de ella. Materias primas preferidas son las que proporcionan rendimientos elevados de coque con un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE), elevada densidad y estructura cristalina de partículas, tal como alquitranes térmicos, aceites de decantación, alquitranes de pirolisis y varios tipos de materiales de pez de petróleo. Puede usarse cualquiera de las materias primas anteriores, de manera individual o en combinación. Además, cualquiera de las materias primas puede someterse a hidro-tratamiento, tratamiento térmico, craqueo térmico o una combinación de estas etapas, antes de su utilización para la producción de coque de calidad perfeccionada.

En un proceso de coquización retardada convencional, la temperatura de entrada al tambor a la cual se suministra la materia prima al tambor de coquización se mantiene considerablemente constante durante todo el ciclo de llenado. Dicha temperatura es denominada en la presente memoria “temperatura convencional” o “temperatura convencional de entrada al tambor” y dicho proceso es denominado en la presente memoria como “proceso de coquización retardada convencional”. Las temperaturas convencionales de entrada al tambor pueden encontrarse en un intervalo amplio, dependiendo de la materia prima particular empleada y de las propiedades físicas particulares requeridas en el producto de coque, con el fin de satisfacer especificaciones. Las temperaturas convencionales de entrada al tambor, para una materia prima particular, también son función de la presión del tambor, de la relación de reciclaje, de la velocidad de llenado y de otros parámetros.

A diferencia de un proceso de coquización retardada convencional, el método del invento implica aumentar la temperatura de entrada de tambor de materia prima para generar un producto de coque más uniforme y de calidad elevada. En una realización del invento, se suministra materia prima a un tambor de coquización a una primera temperatura de entrada al tambor durante la parte inicial de un ciclo de llenado, y se aumenta la temperatura de entrada al tambor de materia durante al menos otra parte del ciclo de llenado.

En otra realización del invento, la materia prima se calienta e inicialmente se suministra a un tambor de coquización durante el ciclo de llenado a una primera temperatura de entrada al tambor y, en ocasiones, posteriormente se suministra a una temperatura más elevada. La temperatura de entrada al tambor puede aumentarse durante una parte del ciclo de llenado, o durante el ciclo completo de llenado, por ejemplo, puede aumentarse en cierto modo durante la primera fracción de 75% del ciclo de llenado.

En otra realización del invento, se alimenta al tambor de coquización al comienzo del ciclo de llenado una materia prima que presenta una primera temperatura de entrada al tambor menor que la temperatura convencional de entrada al tambor, y posteriormente se aumenta la temperatura de entrada al tambor hasta una segunda temperatura de entrada al tambor que es al menos 1,11°C (2°F) mayor que la temperatura convencional de entrada al tambor. Típicamente, la primera temperatura de entrada al tambor del presente invento varía de 427°C a 538°C (de 800°F a 1000°F), y más preferiblemente de 438°C a 524°C (de 820°F a 975°F). Se ha comprobado que aumentando la temperatura de entrada al tambor de materia prima al menos 1,11°C (2°F) por encima de la primera temperatura de entrada al tambor, de manera ventajosa, mejora el producto de coque. Preferiblemente, el aumento de temperatura para el proceso del invento es de al menos 2,8°C (5°F). También preferiblemente, el aumento de temperatura para el proceso es menor que 44,4°C (80°F).

El perfil de temperatura creciente útil en la práctica del invento puede lograrse de varias formas, y puede comprenderse a partir de la Fig. 1, que muestra una gráfica de la temperatura de entrada al tambor frente al porcentaje de ciclo de llenado. Se ha comprobado que aumentando cualquiera de los perfiles de temperatura representados en la Fig. 1 se incrementa de manera ventajosa la calidad y la uniformidad del coque a lo largo de toda la altura del tambor de coque. De manera específica, también es posible reducir la cantidad de materia volátil en la parte superior del tambor de coque.

Haciendo referencia ahora a la Fig. 1, la línea 100 representa una temperatura convencional de entrada al tambor, en la que la temperatura permanece considerablemente constante durante el ciclo de llenado, desde el principio hasta el final. Los perfiles 120, 130, 140 y 150 muestran ejemplos de perfiles de temperatura útiles para el invento, en los que la temperatura de la materia prima en la entrada del tambor de coque aumenta durante al menos una parte del ciclo de llenado. En el perfil 120, la temperatura permanece constante durante la primera mitad del ciclo de llenado, y posteriormente aumenta durante la segunda mitad del ciclo de llenado, a un ritmo considerablemente lineal. No es necesario que la temperatura inicial de entrada al tambor, representada como punto A, sea mayor que la convencional.

ES 2 311 062 T3

En el perfil de temperatura 130, la temperatura también permanece constante en el momento inicial, pero únicamente durante un primer intervalo igual a alrededor del primer tercio del ciclo de llenado. Posteriormente, la temperatura de la materia prima aumenta desde el punto D, a ritmo considerablemente lineal, durante un segundo intervalo del ciclo de llenado, que se muestra como el tiempo entre el punto E y el punto F, en el que F es aproximadamente el punto medio del ciclo de llenado. Igual que en el punto A, no es necesario que la temperatura de comienzo del punto D sea menor que la temperatura convencional, pero puede ser igual o incluso mayor que la convencional. Es posible variar la duración del segundo intervalo desde el punto E hasta el F; no obstante, preferiblemente, la velocidad de incremento de la temperatura durante el segundo intervalo se ajusta de manera tal que la temperatura elevada del punto F se alcance más o menos a la mitad del ciclo de llenado. Continuando con el perfil 130, a continuación la temperatura de la materia prima permanece constante al nivel elevado desde el punto F hasta el punto C, lo que representa la segunda mitad del ciclo de llenado. De manera alternativa, puede llevarse a cabo una parte diferente 135 del perfil de temperatura 130, en la que se emplean dos velocidades distintas de aumento de la temperatura. Siguiendo el segmento de perfil 135, se observa que se aumenta la temperatura de la materia prima durante un segundo intervalo entre el punto E y el punto F' a una velocidad considerablemente lineal; posteriormente desde el punto F' hasta el punto C (lo que representa alrededor de la segunda mitad del ciclo de llenado), la temperatura se aumenta de nuevo, a una velocidad considerablemente lineal pero menor que la velocidad anterior. De manera alternativa, el segmento 135 puede ser una parte curvada del perfil, en la que se logra un perfil curvado entre el punto E y el punto C.

Otro ejemplo de perfil de temperatura apropiado para el invento es el que se muestra en la Fig. 1 como perfil 140. En este perfil, la temperatura de entrada al tambor de materia prima aumenta gradualmente a una velocidad considerablemente lineal desde el comienzo hasta el final del ciclo de llenado. De manera notable, la temperatura de comienzo en el punto H del perfil 140 es menor que la temperatura convencional de entrada al tambor. El punto H también puede ser menor que la temperatura inicial que muestra la línea 130. Debido a la velocidad de aumento de temperatura relativamente lenta del perfil 140, la temperatura final al término del ciclo de llenado puede ser menor que, por ejemplo, la de los perfiles 120 y 130, pero todavía mayor que la temperatura convencional de entrada al tambor.

Otro perfil de temperatura apropiado para la práctica del invento es el que muestra el perfil 150. Como se observa en la Fig.1, el perfil 150 es un aumento gradual por etapas del perfil de temperatura a la entrada del tambor, con una pluralidad de segmentos marcados como 150A a 150D. De forma similar al perfil 140, la temperatura de comienzo J de la materia prima puede ser menor que la temperatura convencional de entrada al tambor. No obstante, la temperatura final en el punto I puede ser mayor que la temperatura convencional de entrada al tambor. Dentro de los segmentos 150A a 150D, la velocidad de aumento de la temperatura puede variar de segmento a segmento, puede ser lineal o no lineal, y puede incluso incorporar segmentos en los que no se produzca incremento (es decir, la temperatura permanece constante).

En otro perfil de temperatura que no se muestra en la Fig. 1, el proceso de coquización retardada para preparar coque perfeccionado puede incluir suministrar una materia prima caliente durante la primera mitad del ciclo de llenado a una temperatura media inicial de entrada al tambor y posteriormente suministrar la materia prima durante la segunda mitad del ciclo de llenado a otra temperatura media de entrada al tambor que sea al menos 1,11°C (2°F) mayor que la temperatura media inicial de entrada al tambor.

El aumento de la temperatura para la práctica del invento puede lograrse en una amplia variedad de disposiciones de la unidad de coquización, incluyendo por ejemplo, emplear al menos un horno para variar la temperatura de entrada de la materia prima; emplear al menos un horno para calentar una línea de alimentación y al menos una línea de alimentación separada y no sometida a calentamiento; empleando una corriente de reciclaje del coquizador a partir de, por ejemplo, un dispositivo de destilación fraccionada, y variando la relación de material de reciclaje del coquizador para renovar la materia prima que se suministra al tambor de coquización; o empleando al menos dos hornos separados, uno para cada una de las dos líneas de alimentación.

La Fig. 2 proporciona un esquema de un proceso básico que incluye un horno 20 y dos tambores de coquización 40 y 45. Se calienta una línea 10 de materia prima en el horno 20 empleando una fuente de calor (no mostrada) pero dibujada en forma de bobinas 60, para proporcionar materia prima a una determinada temperatura deseada. Posteriormente, la materia prima caliente que abandona el horno 20 penetra bien en el tambor 40 o bien en el 45, en la parte inferior de los mismos, como resultado de la acción de la válvula de conmutación 17. Con el fin de proporcionar el perfil de temperatura deseado como se describe en el presente invento, se ajusta el calor suministrado por el horno 20 y se varía, con objeto de aumentar o mantener la temperatura de la materia prima. Pueden emplearse las válvulas 30 y 35 para controlar la presión y permitir que los vapores abandonen la parte superior de los tambores 40 y 45, respectivamente. Los gases pueden abandonar la parte superior de los tambores a través de las líneas 50 ó 55 y avanzar hacia los posteriores procesos de recuperación. Típicamente, con respecto a los tambores 40 y 45, al tiempo que un tambor se encuentra "en ciclo" (es decir, llenándose), el otro tambor se encuentra "fuera de ciclo" (por ejemplo, enfriando el coque, en des-coquización y preparando el tambor para el siguiente ciclo de llenado).

La Fig. 3 muestra un sistema de coquización alternativo útil para practicar el proceso del invento. Como se observa en la figura, pueden usarse al menos dos hornos 20A y 20B para proporcionar dos materias primas 10A y 10B, cada una de ellas preferiblemente a diferente temperatura. Modificando la proporción de cantidades relativas de las dos corrientes de materias primas 10A y 10B mediante el empleo de la válvula de mezcla 15, es posible proporcionar una materia prima mezclada a la temperatura deseada de entrada al tambor. De nuevo, como se describe en la Fig. 2, puede

ES 2 311 062 T3

utilizarse una válvula de conmutación 17 para dirigir la materia prima caliente hacia el interior bien del tambor 40 o bien del tambor 45.

En otra alternativa, puede utilizarse un sistema de coquización como el que se muestra en la Fig. 4 para aplicar el perfil de temperatura del proceso del invento. De forma similar al sistema descrito en la Fig. 3, es posible mezclar al menos dos líneas de materia prima 10A y 10C, empleando la válvula de mezcla 15, para dirigir cantidades suficientes o proporciones relativas de las dos corrientes, con objeto de proporcionar una materia prima que tenga la temperatura deseada de entrada al tambor. No obstante, en este sistema alternativo, se utiliza un horno para calentar una de las líneas de materia prima, tal como la 10A que se muestra en la figura. La segunda línea de materia prima 10C es una línea de derivación de materia prima “sin calentar”. Mezclando cantidades suficientes o modificando la proporción de materia prima caliente 10A y de materia prima sin calentar 10C, es posible ajustar y controlar la temperatura de la materia prima mezclada. Por ejemplo, el sistema puede operarse para disminuir el caudal (y por tanto la cantidad) de materia prima sin calentar 10C, al tiempo que se mantiene constante el caudal de la materia prima caliente 10A durante el ciclo de llenado o durante partes del ciclo de llenado. La disminución de la cantidad (por ejemplo el volumen) de materia prima sin calentar daría lugar a un cambio (por ejemplo un aumento) en la temperatura de la materia prima mezclada. La utilización de un sistema de coquización con una línea de derivación como la descrita puede resultar ventajoso a la hora de reducir la probabilidad de ensuciamiento del horno. El ensuciamiento puede atribuirse a cambios repetidos o periódicos en las temperaturas de salida del horno, que requieren de cambios en la velocidad de calentamiento.

De manera alternativa, puede lograrse un sistema útil para proporcionar un perfil de temperatura en el proceso de coquización empleando una unidad de separación (por ejemplo, un dispositivo de destilación fraccionada, una columna de destilación, un separador) junto con el sistema básico de coquización que comprende un tambor y un horno. Se puede utilizar cualquier unidad de separación apropiada capaz de separar, de forma selectiva en el material, las fracciones más ligeras de las más pesadas. Durante la operación, es posible alimentar una corriente de salida, procedente de la parte superior del tambor de coquización, en el interior de la unidad de separación. Tras la separación, la corriente de la fracción pesada procedente de la unidad de separación puede reciclarse en el tambor de coquización. La corriente de reciclaje del coquizador puede mezclarse con una materia prima sin calentar, y posteriormente la mezcla puede ser calentada en un horno y suministrada al tambor de coquización, o la corriente de reciclaje del coquizador puede suministrarse por separado al tambor de coquización. Con el fin de conseguir el perfil de temperatura en el que aumenta la temperatura de la materia prima, se pueden variar las proporciones relativas de corriente de reciclaje del coquizador para renovar la materia prima o el caudal de corriente de reciclaje del coquizador que penetra en el tambor de coquización, para ajustar la temperatura a la entrada del tambor de materia prima.

Se contempla que los sistemas mostrados y descritos en las Figs. 2 a 4 pueden ser únicamente una parte de todo el equipamiento útil en las operaciones de coquización a escala comercial e industrial. Esto es, puede añadirse equipamiento adicional tal como por ejemplo, bombas, filtros, válvulas, manómetros, tambores, separadores, dispositivos de destilación fraccionada, etc. Además, también pueden existir variaciones en la configuración del equipamiento mostrado en las figuras.

De manera opcional, en combinación con el establecimiento del perfil de temperatura, es posible fijar el perfil de la velocidad de llenado de la materia prima que penetra en el tambor de coquización. De manera ventajosa, puede emplearse un perfil decreciente de la velocidad de llenado con objeto de aumentar el tiempo de reacción medio de las experiencias de materia prima de coquización durante el proceso de coquización sin aumentar el tiempo total del ciclo del proceso y/o con objeto de acortar el tiempo total del ciclo del proceso, aumentando de esta forma la capacidad de la unidad de coquización.

La Tabla 1 calcula, con fines ilustrativos no limitantes, el modo de aumentar el tiempo de reacción en un proceso de coquización, aplicando un perfil de velocidad de llenado durante el ciclo de llenado. El modelo mostrado en la Tabla 1 basa todos los cálculos en un ciclo de llenado de 20 horas. Durante la parte inicial del ciclo de llenado, se emplea una velocidad de llenado volumétrico de la materia prima que es mayor que la velocidad de llenado “normal”. Durante la última parte del ciclo de llenado, se utiliza para el cálculo una velocidad de llenado volumétrico de la materia prima en otra cantidad que es menor que la mencionada velocidad de llenado “normal” suministrada al tambor de coquización.

Como se observa en este modelo, pueden aplicarse varias combinaciones de perfiles de velocidad de llenado alta a baja, con objeto de lograr aumentar los tiempos medios de reacción del proceso de coquización. Por ejemplo, los cálculos del modelo de la Tabla 1 muestran que cuando se asume para la primera mitad del ciclo de llenado una velocidad de llenado 10% mayor que la normal, y se asume para la segunda mitad del ciclo de llenado una velocidad de llenado un porcentaje igual (10%) menor que la normal, entonces es posible conseguir un aumento previsto de aproximadamente 5% en el tiempo medio de reacción. Se prevé que se pueden conseguir aumentos mayores en el tiempo medio de reacción variando las partes del ciclo de llenado durante las cuales se emplean velocidades de llenado mayores y/o menores. Por ejemplo, de acuerdo con el modelo, empleando durante los tres primeros cuartos del ciclo de llenado (15 horas) una velocidad de llenado 20% más elevada que la normal y durante el último cuarto del ciclo de llenado (5 horas) una velocidad de llenado 60% menor que la normal, se prevé que se consigue un aumento de 15% en el tiempo medio de reacción.

Combinando el establecimiento de los perfiles de temperatura y velocidad de llenado, se cree que pueden conseguirse propiedades de coque mejoradas. Por ejemplo, pueden reducirse los valores CTE (tanto grano fino como grueso), así como la tendencia del proceso de coque a producir coque “esponjoso”. La expresión “coque esponjoso” se refiere a coque altamente poroso, de baja densidad y frágil que puede formarse en las proximidades de la parte superior

ES 2 311 062 T3

del tambor de coque. Dado que ocupa mucho más volumen en el tambor de coquización por unidad de peso de coque, este coque esponjoso disminuye la rentabilidad de la operación de coquización desde el punto de vista de reducir la producción neta de coque. Aunque sin pretender que quede avalador por teoría, se piensa que el coque esponjoso puede proceder de la vaporización de materia prima sin reaccionar o que ha reaccionado de forma incompleta, especialmente cuando disminuye la presión en el tambor o cuando se emplea un tratamiento térmico del destilado a temperatura elevada al final del período de llenado. Se piensa que es posible reducir la formación de coque esponjoso disminuyendo la cantidad de materia prima que experimenta un corto tiempo de reacción, tal como variando la velocidad de llenado. En referencia de nuevo a la Tabla 1, de acuerdo con el modelo, cuando se asume un perfil de velocidad de llenado durante la primera mitad del ciclo de llenado que es 40% mayor que la velocidad de llenado normal y se asume un perfil de velocidad de llenado durante la segunda mitad del ciclo de llenado que es 40% menor que la velocidad de llenado normal, se prevé una reducción de 40% en la formación de coque esponjoso.

En referencia de nuevo a la Tabla 1, de acuerdo con el modelo, cuando se asume un perfil de velocidad de llenado durante la primera mitad del ciclo de llenado que es 40% mayor que la velocidad de llenado normal y se asume un perfil de velocidad de llenado durante la segunda mitad del ciclo de llenado que es 40% menor que la velocidad de llenado normal, se prevé una reducción de 40% en la formación de coque esponjoso. Se prevé que un perfil de velocidad de llenado en el que se asume durante las primeras 15 horas de ciclo de llenado de 20 horas una velocidad de llenado 20% mayor que la normal, y se asume durante las últimas 5 horas del ciclo de llenado una velocidad de llenado 60% menor que la normal, puede reducir en 60% la formación de coque esponjoso. Reducir la cantidad formada de coque esponjoso, o eliminar su formación por completo resulta deseable, ya que aumentaría la capacidad eficaz del tambor de coquización y elevaría la calidad del coque producido.

TABLA 1

| Ciclo Total de Llenado | Cambios en la Velocidad de Llenado Volumétrico | | Tiempo de reacción | | % de volumen de materia prima suministrada al tambor de coquización durante el último 25% del ciclo de llenado (5 horas) | % de reducción prevista en el carácter esponjoso |
|------------------------|--|---|--------------------|----------------|--|--|
| | 1ª Parte del ciclo de llenado | 2ª Parte del ciclo de llenado | Media (horas) | Aumento Neto % | | |
| 20 Horas | --- | | 10 | - | 25 | -- |
| | Durante 10 horas, 10% mayor que la normal | Durante 10 horas, 10% menor que la normal | 10,5 | 5 | 22,5 | 10 |
| | Durante 10 horas, 20% mayor que la normal | Durante 10 horas, 20% menor que la normal | 11 | 10 | 20 | 20 |
| | Durante 10 horas, 40% mayor que la normal | Durante 10 horas, 40% menor que la normal | 12 | 20 | 15 | 40 |
| | Durante 15 horas, 10% mayor que la normal | Durante 5 horas, 30% menor que la normal | 10,75 | 7,5 | 17,5 | 30 |
| | Durante 15 horas, 20% mayor que la normal | Durante 5 horas, 60% menor que la normal | 11,5 | 15 | 10 | 60 |

ES 2 311 062 T3

También se piensa que combinando el establecimiento del perfil de temperatura y del perfil de velocidad de llenado se puede reducir la condición de proceso no deseada denominada “formación de espuma”. La formación de espuma puede provocar que, de forma indeseada, la materia prima sea arrastrada hacia las líneas de cabecera. Es posible reducir o evitar la formación de espuma mediante el llenado incompleto del tambor de coquización, pero esta solución del problema reduce la capacidad del coquizador. La formación de espuma también puede reducirse o evitarse mediante la aplicación de sustancias químicas (por ejemplo, anti-espumantes), con objeto de reducir la tensión interfacial que aumenta la formación de espuma. No obstante, los anti-espumantes pueden ser costosos, y tanto los anti-espumantes como sus subproductos pueden pasar a la unidad de procesamiento posterior, tal como el dispositivo de hidrotratamiento de la fracción destilada, y provocar la desactivación prematura y costosa del catalizador. La combinación del establecimiento de los perfiles de temperatura y velocidad de llenado puede, de manera ventajosa, reducir la formación de espuma sin que ello suponga la adición de sustancias químicas costosas o la reducción de la capacidad del coquizado, aumentando el tiempo de reacción al que se encuentra expuesta la materia prima. Reduciendo la velocidad de llenado en los instantes finales del ciclo de llenado cuando la posibilidad de arrastre es máxima, es posible llevar a cabo un llenado más completo de los tambores y esto, en efecto, aumenta la capacidad del tambor de coquización.

Combinando el establecimiento de los perfiles de temperatura y de velocidad de llenado se pueden proporcionar otros beneficios, que incluyen un menor ensuciamiento del horno como consecuencia del empleo de temperaturas más bajas y una mayor calidad del coque como resultado del empleo de temperaturas de coquización más bajas, así como la obtención de tiempos medios de reacción de coquización más largos.

En otra opción, en combinación únicamente con el establecimiento del perfil de temperatura o con el establecimiento de los perfiles de temperatura y velocidad de llenado, es posible elevar y/o establecer un perfil para la presión de operación. Se conocen presiones del tambor de coque dentro del intervalo de presión atmosférica hasta alrededor de 1379 kPag (200 psig). En general, la coquización a presión elevada aumenta la cantidad de coque producido. Además, en los procesos de coquización a presión elevada es posible conseguir una macro y micro cristalinidad mejoradas en el producto de coque. No obstante, la utilización de una presión elevada o mayor que la normal produce, de manera no deseada, coque que contiene mayor contenido en materia volátil, lo que da lugar a coque que presenta menor resistencia y mayor porosidad tras la calcinación. La realización del presente invento en la que se emplean presiones y/o un perfil de presión elevado en combinación con un perfil de temperatura y/o de velocidad de llenado puede aportar las ventajas que se derivan de operar a presión elevada, al tiempo que reduce o evita los inconvenientes. Por ejemplo, con el fin de minimizar la formación de coque con elevado contenido en materia volátil que puede resultar de la utilización de presiones de coquización elevadas, puede usarse una combinación de un perfil creciente de temperatura y un perfil decreciente de presión durante la última parte del ciclo de llenado. De manera alternativa, puede utilizarse una combinación de perfil decreciente de velocidad de llenado y de perfil decreciente de presión durante la última parte del ciclo de llenado. Como resultado de ello, la materia prima del tambor de coquización que experimenta el mayor tiempo de reacción se encuentra sometida a presiones elevadas, mientras que la materia prima que experimenta el menor tiempo de reacción (es decir, materia prima suministrada en la última parte del ciclo de llenado) se encuentra sometida a una presión menor. Dentro del alcance del invento se encuentra la utilización de una presión de tambor elevada, tal como una presión de al menos 345 kPag (50 psig) en combinación con un perfil creciente de temperatura. En otra realización, se mantiene una presión de al menos 413,7 kPag (60 psig) durante el ciclo de llenado.

La coquización a presión elevada también puede proporcionar la capacidad de aumentar la cantidad de coque producido. Por ejemplo, la operación a 655 kPag (95 psig) puede producir alrededor de 10% más de coque, en comparación con un proceso llevado a cabo a 483 kPag (70 psig).

Si se emplean temperaturas elevadas al comienzo del ciclo de llenado, puede llevarse a cabo una disminución de presión en cualquier momento durante el ciclo de llenado, incluyendo durante todo el ciclo completo de llenado o durante partes del ciclo de llenado. Por ejemplo, la disminución de presión puede lograrse reduciendo de manera gradual la presión en el interior del tambor, desde el comienzo del ciclo de llenado, y continuando hasta el final del ciclo de llenado. Esta disminución de presión puede llevarse a cabo de varias formas, tales como, por ejemplo, de manera considerablemente lineal, considerablemente por etapas o en una de sus combinaciones. De manera alternativa, la presión puede ser la presión del principio, es decir, presión elevada o relativamente elevada, durante un primer intervalo del ciclo de llenado, y a continuación disminuir hasta una segunda presión menor durante la última parte del ciclo de llenado, creando de este modo un “perfil de presión” que representa la relación entre tiempo de ciclo de llenado y presión. Preferiblemente, la disminución de presión ocurre considerablemente dentro del último 10% a 90% del ciclo de llenado.

La Fig. 10 proporciona ejemplos de perfiles de presión apropiados para el proceso del invento. La aplicación de un perfil de presión tal como cualquiera de los que muestra la Fig. 10 puede mejorar de forma ventajosa la uniformidad del contenido de materia volátil a lo largo de la longitud del tambor de coquización.

En referencia a la Fig. 10, la línea 200 representa presión para un proceso convencional de coquización, en el que la presión durante el ciclo de llenado permanece considerablemente constante. Las líneas 220, 230, 240 y 250 muestran ejemplos de perfiles de presión útiles para el invento, en las que se hace disminuir la presión del tambor, que inicialmente es elevada, durante al menos una parte del ciclo de llenado. En el perfil 220, la presión permanece constante durante la primera mitad del ciclo de llenado, y posteriormente disminuye durante la segunda mitad del ciclo de llenado, a velocidad considerablemente lineal. En el perfil 230 la presión también permanece constante inicialmente,

ES 2 311 062 T3

pero únicamente durante un primer intervalo igual a alrededor de un tercio del ciclo de llenado. Posteriormente, la presión disminuye a una velocidad considerablemente lineal durante el segundo intervalo del ciclo de llenado descrito como el tiempo entre el punto E y el punto F, en el que F es alrededor del punto medio del ciclo de llenado. Es posible variar la duración del primer intervalo; no obstante, a continuación, se ajusta la velocidad de disminución de presión durante el segundo intervalo con el fin de garantizar que se alcanza la presión en el punto F más o menos en el punto medio del ciclo de llenado. Continuando con el perfil 230, a continuación la presión permanece constante en el nivel de presión reducida desde el punto F hasta el punto C. De manera alternativa, puede aplicarse una parte diferente 235 del perfil de presión 230, en la que se emplean dos velocidades distintas de disminución de la presión. Si se desea, es posible utilizar períodos adicionales de disminución de presión. Siguiendo el segmento de perfil 235, se observa que la presión disminuye durante el segundo intervalo entre el punto E y el punto F' a velocidad considerablemente lineal; a continuación desde el punto F' al punto C (lo que representa alrededor de la segunda mitad del ciclo de llenado), la presión disminuye de nuevo a una velocidad considerablemente lineal pero menor que la velocidad anterior. De manera alternativa, el segmento 235 puede ser una parte curvada del perfil, en la que el perfil curvado se logra entre el punto E y el punto C.

La Fig. 10 muestra, en forma de perfil 240, otro ejemplo de perfil de presión apropiado para el invento. En este perfil, la presión disminuye gradualmente a una velocidad considerablemente lineal desde el comienzo hasta el final del ciclo de llenado.

El perfil 250 muestra otro perfil apropiado para la práctica del invento. Como se observa en la Fig. 10, el perfil 250 es un perfil de disminución gradual de presión, aplicado de manera opcional como disminución por etapas empleando una pluralidad de segmentos marcados como 250A hasta 250E. Dentro de los segmentos 250A hasta 250E, la velocidad de disminución de la presión puede variar de segmento a segmento, puede ser lineal o no lineal, y puede incluso incorporar segmentos en forma de meseta durante los cuales la presión permanece constante.

En el proceso del invento, es posible hacer disminuir la presión, al menos 34,5 kPag (6 psig), durante al menos una parte del ciclo de llenado. Preferiblemente, la presión varía entre 345 y 862 kPag (de 50 a 125 psig) y más preferiblemente de 448 a 862 kPag (de 65 a 125 psig). Es posible hacer disminuir la presión de operación, si inicialmente es elevada, hasta una presión de 34,5 y 689 kPag (de 5 psig y 100 psig) menor que la presión inicial, durante una parte del ciclo de llenado.

Otras etapas opcionales del procesado en combinación con el establecimiento de perfiles de temperatura incluyen, reciclar una parte de la corriente de salida procedente del tambor de coquización y/o someter los contenidos del tambor de coquización a un tratamiento con calor después del ciclo de llenado. Corrientes que pueden reciclarse incluyen, por ejemplo, corrientes de salida procedentes del tambor de coquización o corrientes de salida procedentes de un dispositivo de destilación fraccionada.

Aunque la utilización de un perfil de temperatura solo o en combinación con presión y/o con el establecimiento de un perfil para la velocidad de llenado puede reducir o eliminar la necesidad de un tratamiento térmico después del ciclo de llenado, pueden existir circunstancias en las que el tratamiento con calor puede resultar deseable y ventajoso. Una variedad de factores, que incluyen el tipo de materia prima, el equipamiento del proceso, y las condiciones del proceso pueden afectar a la conveniencia de emplear un tratamiento térmico y a las condiciones de procesado, por ejemplo, temperatura y tiempo, empleadas para el tratamiento térmico. Los procesos de tratamiento térmico y los materiales apropiados para el tratamiento térmico son bien conocidos. Cuando se emplea en combinación con el proceso de coquización retardada del invento, la temperatura del tratamiento térmico y/o el período de tiempo durante el cual los contenidos del tambor de coque se encuentran sometidos al tratamiento térmico pueden, de manera ventajosa, ser inferiores a los de los procesos convencionales.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1 y ejemplos del invento 2 y 3

Se llevaron a cabo tres procesos de coquización retardada comerciales empleando una materia prima formada por alquitrán térmico y un aceite en suspensión (contenido en carbono Alcor de 6,5-7,5% en peso, azufre 0,55-0,60% en peso). En el Ejemplo Comparativo 1, se suministró la materia prima a una temperatura de entrada al tambor considerablemente constante "T", es decir, de acuerdo con un proceso de coquización retardada convencional. Se llevaron a cabo los procesos de acuerdo con las realizaciones del invento para los Ejemplos 2 y 3, empleando en ambos casos un perfil creciente de temperatura. La Fig. 5 muestra los perfiles crecientes de temperatura empleados en el Ejemplo Comparativo 1, y en los Ejemplos 2 y 3, y son denominados perfiles 300, 310 y 320, respectivamente. Para estos tres procesos la duración del ciclo de llenado fue la misma, la velocidad de llenado volumétrico fue constante y la presión de operación para cada tambor de coquización se mantuvo en 70 psig (482,6 kPa) durante cada ciclo de llenado. Se tomaron muestras representativas de coque crudo a diferentes niveles (por ejemplo, posiciones relativas a la parte superior del lecho de coque) del tambor de coque para cada uno de los procesos. Las muestras se escogieron a partir de un tambor producido de acuerdo con el proceso descrito anteriormente para el Ejemplo Comparativo 1. Las muestras se recogieron en dos tambores producidos de acuerdo con el proceso descrito anteriormente en el Ejemplo 2 (Ejemplos 2a y 2b) y en el Ejemplo 3 (Ejemplos 3a y 3b). Se llevaron a cabo los análisis de las muestras empleando el Método ASTM D4421, con el fin de evaluar el contenido en materia volátil.

ES 2 311 062 T3

La Tabla 2 proporciona el porcentaje de materia volátil (% VM) del producto de coque a varios niveles dentro del tambor para cada uno de los Ejemplos.

TABLA 2

5

10

15

20

25

30

35

40

| Ejemplo 1 | | Ejemplo 2a | | Ejemplo 2b | | Ejemplo 3a | | Ejemplo 3b | |
|---|--------|---|--------|---|--------|---|--------|---|--------|
| Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) | Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) | Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) | Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) | Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) |
| 3,6 | 8,0 | 1,8 | 6,6 | 9,0 | 5,5 | 9,0 | 5,8 | 4,9 | 7,8 |
| 14,2 | 8,9 | 10,5 | 5,9 | 27,1 | 5,4 | 27,1 | 4,7 | 21,2 | 5,4 |
| 28,4 | 6,6 | 28,0 | 5,2 | 45,2 | 4,9 | 45,2 | 4,5 | 37,5 | 4,6 |
| 42,6 | 5,5 | 45,5 | 5,3 | 63,3 | 4,9 | 63,3 | 4,4 | 53,8 | 4,8 |
| 56,8 | 4,9 | 63,0 | 5,4 | 81,4 | 5,0 | 81,4 | 4,7 | 70,1 | 4,9 |
| 71,1 | 4,6 | 80,5 | 5,1 | 95,2 | 5,8 | 95,2 | 4,9 | 86,4 | 5,1 |
| 85,3 | 4,5 | 95,4 | 5,8 | -- | -- | -- | -- | 95,7 | 5,2 |
| 96,2 | 5,5 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Mínimo | 4,5 | 5,1 | | 4,9 | | 4,4 | | 4,6 | |
| Máximo | 8,9 | 6,6 | | 5,8 | | 5,8 | | 7,8 | |
| Intervalo | 4,4 | 1,5 | | 0,9 | | 1,4 | | 3,2 | |
| Media | 6,06 | 5,61 | | 5,25 | | 4,83 | | 5,40 | |
| Desviación Estándar | 1,63 | 0,53 | | 0,37 | | 0,50 | | 1,09 | |

45

Se observó que, en comparación con el coque preparado mediante el proceso convencional del Ejemplo Comparativo 1, el coque preparado mediante el proceso del invento (Ejemplos 2a y 2b, Ejemplos 3a y 3b) es mejor por varios motivos: la cantidad máxima de materia volátil fue menor, el intervalo de cantidad de materia volátil es más estrecho, la cantidad media de materia volátil para el tambor completo (muestreada) fue menor, y la desviación estándar de la materia volátil fue menor.

50

55

También se representó el contenido de materia volátil en función del nivel del tambor. En la Fig. 6, las líneas 330, 340 y 350 muestran el porcentaje de materia volátil del Ejemplo Comparativo 1, Ejemplo 2a y Ejemplo 2b, respectivamente. En la Figura 7, las líneas 330, 360 y 370 muestran el porcentaje de materia volátil del Ejemplo Comparativo 1, Ejemplo 3a y Ejemplo 3b, respectivamente. Como puede observarse en las Figuras 6 y 7, la cantidad de materia volátil en el coque producido mediante el proceso del invento fue más uniforme a lo largo del tambor que la cantidad de materia volátil en el coque producido mediante el proceso convencional, en particular en los Ejemplos 2a, 2b y 3a. La cantidad de materia volátil en el coque producido mediante el proceso del invento también fue menor en la partes superior (40-50%) del tambor que la cantidad de materia volátil en el coque producido mediante el proceso convencional, en particular en los Ejemplos 2a, 2b y 3a.

60

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un proceso de coquización empleando los recipientes de coquización y la materia prima descrita en el Ejemplo Comparativo 1 anterior y en los Ejemplos 2-3. Para el Ejemplo 4, se llevó a cabo el proceso de coquización de acuerdo con aspectos preferidos del invento. Los resultados se compararon con los del Ejemplo Comparativo 1.

65

Para el Ejemplo 4, se suministró materia prima que presentaba temperatura de entrada al tambor controlada de acuerdo con un perfil creciente de temperatura considerablemente lineal, y se mantuvo la presión de operación a 95 psig (655,0 kPa) durante el ciclo de llenado. Se proporcionó la materia prima a una velocidad constante de llenado

ES 2 311 062 T3

volumétrico durante el ciclo de llenado, que fue la misma para cada uno de los procesos. La Fig. 13 muestra los perfiles de temperatura empleados en cada proceso, en la que las líneas 300 y 380 corresponden al Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo 4, respectivamente.

5 Como se ha descrito anteriormente, el Ejemplo Comparativo 1 concierne a un proceso convencional de coquización en el que se mantuvo la presión de operación a 70 psig (482,6 kPa) a lo largo del ciclo de llenado.

10 Se tomaron muestras representativas del coque crudo resultante a diferentes niveles (por ejemplo, posiciones relativas a la parte superior del lecho de coque) del tambor de coque para cada proceso. Se tomaron las muestras de un tambor producido de acuerdo con el proceso descrito anteriormente para el Ejemplo Comparativo 1. Se tomaron muestras de dos tambores producidos de acuerdo con el proceso descrito anteriormente para el Ejemplo 4 (Ejemplos 4a y 4b). Posteriormente, se analizaron las muestras resultantes por el Método ASTM D4421 para evaluar el contenido de materia volátil.

15 La Tabla 3 proporciona el porcentaje en materia volátil (%VM) de los coques para cada nivel del tambor.

TABLA 3

| Ejemplo Comparativo 1 | | Ejemplo 4a | | Ejemplo 4b | |
|--|--------|--|--------|--|--------|
| Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) | Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) | Nivel del tambor (% de la parte superior) | VM (%) |
| 3,6 | 8,0 | 17,7 | 6,4 | 6,6 | 5,4 |
| 14,2 | 8,9 | 23,0 | 5,1 | 20,5 | 5,2 |
| 28,4 | 6,6 | 38,3 | 4,8 | 36,3 | 5,2 |
| 42,6 | 5,5 | 53,6 | 5,1 | 52,1 | 4,7 |
| 56,8 | 4,9 | 68,9 | 5,0 | 67,9 | 4,7 |
| 71,1 | 4,6 | 84,2 | 4,8 | 83,9 | 4,4 |
| 85,3 | 4,5 | 95,9 | 5,3 | 95,8 | 5,5 |
| 96,2 | 5,5 | | | | |
| Mínimo | 4,5 | 4,8 | | 4,4 | |
| Máximo | 8,9 | 6,4 | | 5,5 | |
| Intervalo | 4,4 | 1,6 | | 0,5 | |
| Media | 6,06 | 5,21 | | 5,01 | |
| Desviación Estándar | 1,63 | 0,55 | | 0,41 | |

55 Se observó que, en comparación con el coque preparado mediante el proceso convencional del Ejemplo Comparativo 1, el coque preparado mediante el proceso del invento (Ejemplos 4a y 4b) es mejor por varios motivos: la cantidad máxima de materia volátil fue menor, el intervalo de cantidad de materia volátil es más estrecho, la cantidad media de materia volátil para el tambor completo (muestreada) fue menor, y la desviación estándar de la materia volátil fue menor.

60 Para la representación, se dibujó un diagrama de la materia volátil en función del nivel de tambor y dicho diagrama se proporciona en la Fig. 14. Haciendo referencia a la Fig. 14, las líneas 330, 390 y 400 muestran los porcentajes de materia volátil del Ejemplo Comparativo 1 y de los Ejemplos 4a y 4b, respectivamente. Como se observa en la figura, la cantidad de materia volátil en el coque producido mediante el proceso del invento fue más uniforme a lo largo de todo el tambor que la uniformidad del coque producido mediante el proceso convencional. La cantidad de materia volátil en el coque producido mediante el proceso del Ejemplo 4 fue también menor, en la parte superior del

ES 2 311 062 T3

tambor (aproximadamente 50% de la parte superior), que en el coque producido mediante el proceso convencional. Las realizaciones de los Ejemplos de Referencia 5-16 no se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones, pero resultan útiles para la comprensión del invento.

5 Ejemplo de Referencia 5

Se produjeron series de muestras de coque preparadas a partir de una materia prima comercial (Materia Prima A) en un recipiente de coque a pequeña escala de laboratorio. El recipiente fue un reactor tubular orientado verticalmente que presentaba un diámetro externo de aproximadamente 3,8 cm (1,5 pulgadas), y una longitud de aproximadamente 10 40,6 cm (16 pulgadas). Se calentó este recipiente colocándolo en el interior de un bloque calefactor que presentaba elementos intercalados de resistencia eléctrica. Se produjeron muestras de coque haciendo reaccionar el alquitrán térmico a temperatura de coquización constante de 468°C (875°F) (que correspondió a una temperatura de coquización típica dentro del tambor de coque a escala completa). La presión del recipiente de coquización se mantuvo a 689,5 kPag (100 psig) durante la reacción de coquización. Se permitió que cada una de las muestras reaccionase durante uno de los diferentes intervalos de tiempo, concretamente 2, 4, 8, 16, 32 y 64 horas. 15

Al final del período de reacción designado, se enfrió el recipiente y se extrajeron los contenidos. Se analizó la calidad del coque producido determinando el coeficiente de expansión térmica (CTE), empleando una técnica de rayos-x convencional para determinar la intensidad del pico de grafito 002 (patente de EE.UU. 4.822.479, Fig. 2). La 20 Tabla 4 muestra estos valores, así como también la Fig. 8. Como se observa en la Fig. 8, el CTE disminuye de manera importante a medida que aumenta el tiempo de reacción.

Ejemplo de Referencia 6

Se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 5, exceptuando que se empleó una materia prima comercial distinta, la Materia Prima B, y que se mantuvo la presión del recipiente de coque a 413,7 kPag (60 psig). Se dejó reaccionar cada una de las muestras durante uno de los diferentes intervalos de tiempo, concretamente 4, 8, 16, 32, 64 y 128 horas. La Fig. 9 y la Tabla 4 proporcionan los datos obtenidos en este ejemplo. Como se observa en la Fig. 9, se apreció una disminución importante de CTE cuando el tiempo de reacción superó alrededor de 8 horas, y un 30 aumento dramático durante períodos largos del tiempo de reacción.

TABLA 4

| Tiempo de reacción, hr | Ejemplo 5 (100 psig, 689,5 kPag) Materia Prima A CTE (1×10^7) | Ejemplo 6 (60 psig, 413,7 kPag) Materia Prima B CTE (1×10^7) |
|------------------------|---|--|
| 2 | 11,7 | |
| 4 | 8,5 | 15,8 |
| 8 | 3,7 | 6,9 |
| 16 | 2,4 | 2,1 |
| 32 | 2,5 | 1,9 |
| 64 | 2,3 | 1,9 |
| 128 | -- | 2,0 |

La operación por cargas llevada a cabo en los Ejemplos 5 y 6 sugiere que puede haber un efecto beneficioso sobre la calidad final del coque obtenido en un proceso de coquización comercial debido a un aumento del tiempo medio de reacción disponible para los reactantes en el tambor de reacción. Parece que un aumento de incluso unas pocas horas puede proporcionar una disminución importante en los valores de CTE del coque producido. 65

ES 2 311 062 T3

Ejemplos de Referencia 7-10

Se produjo coque a partir de alquitrán térmico (contenido en carbono Alcor de 8,3% en peso, azufre de 0,615% en peso), típicamente empleado en la producción de coque perfeccionado o de calidad de aguja. Se utilizó un recipiente de coquización a pequeña escala de laboratorio; el recipiente fue un reactor tubular orientado verticalmente que presentaba un diámetro exterior de aproximadamente 1,5 pulgadas (3,8 cm) y una longitud de aproximadamente 16 pulgadas (40,6 cm). Se calentó el recipiente introduciéndolo en un bloque metálico que presentaba elementos intercalados de resistencia eléctrica. Se mantuvo el recipiente a una temperatura de alrededor de 900°F (482,2°C) durante 8 horas a una de los siguientes valores de presión:

| Ejemplo | Presión |
|---------|----------------------|
| 7 | 30 psig (206,8 kPa) |
| 8 | 60 psig (413,7 kPa) |
| 9 | 90 psig (620,5 kPa) |
| 10 | 120 psig (827,4 kPa) |

Después de 8 horas, se enfrió el recipiente y se extrajeron los contenidos de coque resultantes. Se analizó la calidad del coque producido mediante esta reacción, con el fin de determinar su índice de textura óptica normalizada, que proporciona una medida de la densidad de las desinclinaciones de la muestra de coque. También se evaluó cada muestra por medio de una técnica convencional de rayos-x para determinar la altura normalizada de los picos de rayos-x d002. Se prepararon las muestras para este ensayo de rayos-x mediante calcinación de las mismas en un horno de laboratorio. Se dejaron enfriar las muestras antes del ensayo. La Tabla 5 muestra los resultados de estos ensayos.

TABLA 5

| Presión de coquización | Índice de textura óptica | Microcristalinidad (altura de pico d ₀₀₂) | Rendimiento de coque (% en peso) |
|------------------------|--------------------------|---|----------------------------------|
| 30 psig (206,8 kPa) | 142,1 | 1,227 | 25,6 |
| 60 psig (413,7 kPa) | 110,2 | 1,227 | 31,9 |
| 90 psig (620,5 kPa) | 83,7 | 1,261 | 37,2 |
| 120 psig (827,4 kPa) | 74,5 | 1,289 | 41,2 |

La microcristalinidad se mide comúnmente empleando análisis de rayos-X. En estas técnicas de medición, se mide la altura del pico de rayos-x 002 del coque calcinado. Una altura 002 grande sugiere que el coque presenta una estructura bien ordenada, altamente cristalina, mientras que un altura de pico 002 relativamente pequeña puede indicar una estructura desordenada y pobremente cristalina. Como se describe en la patente de EE.UU. N°. 4.822.479, en su Fig. 2, se observa que existe una correlación lineal entre la altura normalizada del pico 002 y el logaritmo natural de CTE en polvo de un electrodo grafitizado. En un aspecto preferido del invento, el producto de coque puede exhibir una altura de pico 002 normalizada mayor que alrededor de 1,20. Más preferiblemente, la altura de pico 002 normalizada es mayor que alrededor de 1,25.

La macro-cristalinidad de productos carbonáceos (por ejemplo, coque) se mide comúnmente empleando un método óptico basado en microscopía con luz polarizada, en la que es posible observar las imperfecciones (denominadas desinclinaciones) de la estructura cristalina bajo microscopía de luz polarizada y es posible contar la densidad de dichas

ES 2 311 062 T3

des-inclinaciones empleando análisis de imágenes ópticas. Con fines ilustrativos, la Fig. 11 muestra un producto de coque (aumentado aproximadamente x200) que presenta una textura de desinclinación óptica normalizada (densidad) ó Índice de Textura Óptica (OTI) de alrededor de 50. Esta muestra sería considerada como “muy buena”. Por el contrario, la Fig. 12, es un ejemplo de una muestra de coque que presenta un valor de OTI de alrededor de 200, y que puede considerarse una macro-cristalinidad “muy pobre”.

Como puede observarse en la Tabla 5, a temperaturas elevadas fue posible observar una importante mejora en la macro-cristalinidad, indicado por un menor índice de textura óptica, así como una mejora mesurable de la micro-cristalinidad. También se logró un mayor rendimiento de coque cuando se mantuvo la presión en valores elevados. La operación por cargas llevada a cabo en los Ejemplos de Referencia 7-10 sugiere que puede existir un efecto beneficioso sobre la calidad final del coque obtenido en el proceso de coquización comercial debido a un aumento de la presión de operación durante el ciclo de llenado.

Ejemplos de Referencia 11-16

Se produjo coque empleando el tambor de coquización a pequeña escala de laboratorio y la materia prima de alquitrán térmico descritos en los Ejemplos de Referencia 7-10. Se sometió a coquización el alquitrán térmico a una de las presiones siguientes: 55 psig (379,2 kPa) ó 115 psig (792,9 kPa); y a una de las tres temperaturas 825°F (440,6°C), 875°F (468,3°C) ó 925°F (496,1°C). Véase la Tabla 6 siguiente que proporciona las condiciones de proceso para cada Ejemplo. Se emplearon varios tiempos de reacción, de alrededor de 2 a alrededor de 336 horas, como se recoge en la Tabla 6. Se determinó la materia volátil en cada carga de coque de acuerdo con el Método ASTM D4421.

| | | Materia volátil producida (% en peso) | | | | | |
|-------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|------------|----------------------|------------|--|
| Temp. Coquización: | 825° F (440,6° C) | | 875° F (468,3° C) | | 925° F (496,1° C) | | |
| | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 | Ejemplo 13 | Ejemplo 14 | Ejemplo 15 | Ejemplo 16 | |
| Presión de coquización: | 55 psig | 115 psig | 55 psig | 115 psig | 55 psig | 115 psig | |
| | 379,2 kPag | 792,9 kPag | 379,2 kPag | 792,9 kPag | 379,2 kPag | 792,9 kPag | |
| 2 horas | -- | -- | 38,1 | 40,9 | 8,6 | 10,5 | |
| 4 horas | -- | -- | 25,9 | 28,7 | 5,4 | 6,4 | |
| 6 horas | -- | -- | 18,8 | 20,2 | 4,8 | 5,8 | |
| 7 horas | 41,6 | 44,5 | 9,1 | 11,7 | 4,6 | 4,8 | |
| 16 horas | 23,7 | 28,8 | 6,7 | 7,7 | 3,8 | 4,0 | |
| 24 horas | 13,2 | 17,4 | 5,1 | 5,7 | 4,0 | 4,8 | |
| 32 horas | 11,6 | 15,2 | 4,6 | 4,9 | 3,7 | 4,0 | |
| 48 horas | 8,0 | 9,5 | 4,1 | 4,3 | 3,9 | 3,9 | |
| 96 horas | 5,1 | 5,9 | 3,9 | 3,9 | 3,5 | 3,6 | |
| 144 horas | 4,5 | 5,1 | 3,8 | 3,8 | 3,4 | 3,4 | |
| 192 horas | 4,2 | 4,4 | 3,8 | 3,7 | 3,1 | 3,7 | |
| 264 horas | 4,1 | 4,2 | 3,7 | 3,8 | -- | -- | |
| 336 horas | 3,9 | 4,1 | -- | -- | -- | -- | |

(-- indica datos no recuperados)

ES 2 311 062 T3

Se observó que con tiempos de reacción más cortos, la coquización a presiones elevadas dio lugar a la formación de un mayor contenido de materia volátil. Esto indica que para conseguir niveles deseados de materia volátil (menores que alrededor de 7%) a determinada presión, el proceso podría requerir tiempos de reacción más largos. Por ejemplo, a 468°C (875°F), la coquización a 379 kPag (55 psig) durante 16 horas consiguió coque con un contenido en materia volátil menor que 7%. No obstante, a una presión mayor de 793 kPag (115 psig), para conseguir coque con un contenido en materia volátil menor que 7%, la reacción de coquización requirió 24 horas. Se observó la misma tendencia cuando el proceso se llevó a cabo a 496°C (925°F). La coquización a 379 kPag (55 psig), a 496°C (925°F), y un tiempo de reacción de 4 horas dio lugar a coque con un contenido de materia volátil menor que 6%. La operación a 793 kPag, 496°C (115 psig, 925°F) requirió un tiempo de reacción de al menos 6 horas para lograr la misma cantidad de materia volátil.

Mientras que el método de coquización retardada del invento es susceptible de varias modificaciones y formas alternativas, debe entenderse que sus realizaciones específicas se han mostrado, a modo de ejemplo, tanto en los ejemplos como en los dibujos sin la intención de que limiten el invento, que se define a partir de las reivindicaciones adjuntas.

ES 2 311 062 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método de coquización retardada para preparar coque perfeccionado que comprende:

- 5
- (a) suministrar materia prima caliente a un tambor de coquización a una primera temperatura media de entrada al tambor durante la primera mitad del ciclo de llenado; y
 - (b) suministrar dicha materia prima caliente a dicho tambor de coquización a otra temperatura media de entrada al tambor durante la segunda mitad de dicho ciclo de llenado;
- 10

en el que la temperatura media de entrada al tambor durante la segunda mitad del ciclo es al menos 1,11°C (2°F) mayor que dicha primera temperatura media.

15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos una de las etapas de:

- (a) suministrar dicha materia prima a dicho tambor de coquización a una primera velocidad de llenado y disminuir dicha velocidad de llenado durante al menos una parte de dicho primer ciclo de llenado hasta otra velocidad de llenado menor que dicha primera velocidad de llenado;
 - (b) suministrar dicha materia prima a dicho tambor de coquización, presentando dicho tambor una primera presión durante dicho ciclo de llenado, y disminuir dicha presión durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado hasta otra presión menor que dicha primera presión;
 - (c) suministrar una corriente de reciclaje de coquizador a dicho tambor de coquización durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado; y
 - (d) tras llenar dicho tambor de coquización hasta el nivel deseado, someter a tratamiento térmico los contenidos de dicho tambor de coquización.
- 20
- 25
- 30

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha materia prima se mezcla con la corriente de reciclaje del coquizador para formar una mezcla y dicha mezcla se suministra a dicho tambor de coquización durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado.

35 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha corriente de reciclaje del coquizador comprende una fracción destilada de hidrocarburos pesados.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha corriente de reciclaje del coquizador comprende gasóleo pesado de coquizador.

40 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aumenta dicha temperatura de entrada al tambor durante el primer 75% de dicho ciclo de llenado.

45 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha otra temperatura de entrada es de 1,11°C (2°F) a 44,4°C (80°F) mayor que dicha primera temperatura de entrada al tambor.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha primera temperatura de entrada al tambor es de 427°C (800°F) a 538°C (1000°F).

50 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aumenta dicha temperatura de entrada al tambor de forma considerablemente lineal durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aumenta dicha temperatura de entrada al tambor, considerablemente por etapas, durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado.

55 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha primera temperatura de entrada al tambor es de 438°C (820°F) a 524°C (975°F) y la presión dentro de dicho tambor de coquización durante dicho ciclo de llenado es de 344 kPag (50 psig) a 862 kPag (125 psig).

60 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se suministra dicha materia prima a dicho tambor de coquización en forma de mezcla de al menos dos corrientes de materia prima separadas con temperaturas diferentes.

65 13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende al menos dos corrientes de materia prima separadas que presentan distintas temperaturas y se aumenta dicha temperatura de entrada al tambor de materia prima modificando las cantidades relativas de dichas al menos dos corrientes de materia prima separadas.

ES 2 311 062 T3

14. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se suministra dicha materia prima a dicho tambor de coquización a una primera velocidad de llenado y se hace disminuir dicha velocidad durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado hasta otra velocidad de llenado menor que dicha primera velocidad de llenado.

5 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que se llena dicho tambor de coquización hasta un volumen deseado de materia prima, y el último 15% del volumen deseado se introduce en el interior de dicho tambor de coquización durante el último 25% de dicho ciclo de llenado.

10 16. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se suministra dicha materia prima a dicho tambor de coquización, presentando dicho tambor una primera presión durante dicho ciclo de llenado, y se hace disminuir dicha presión durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado hasta otra presión menor que dicha primera presión.

15 17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicha primera presión es mayor que 344 kPag (50 psig).

18. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicha otra presión es menor que 414 kPag (60 psig).

20 19. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que se hace disminuir dicha presión, de forma considerablemente lineal, durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado.

20 20. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que se hace disminuir dicha presión, considerablemente por etapas, durante al menos una parte de dicho ciclo de llenado.

25 21. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que se hace disminuir dicha presión durante al menos la segunda mitad de dicho ciclo de llenado.

30

35

40

45

50

55

60

65

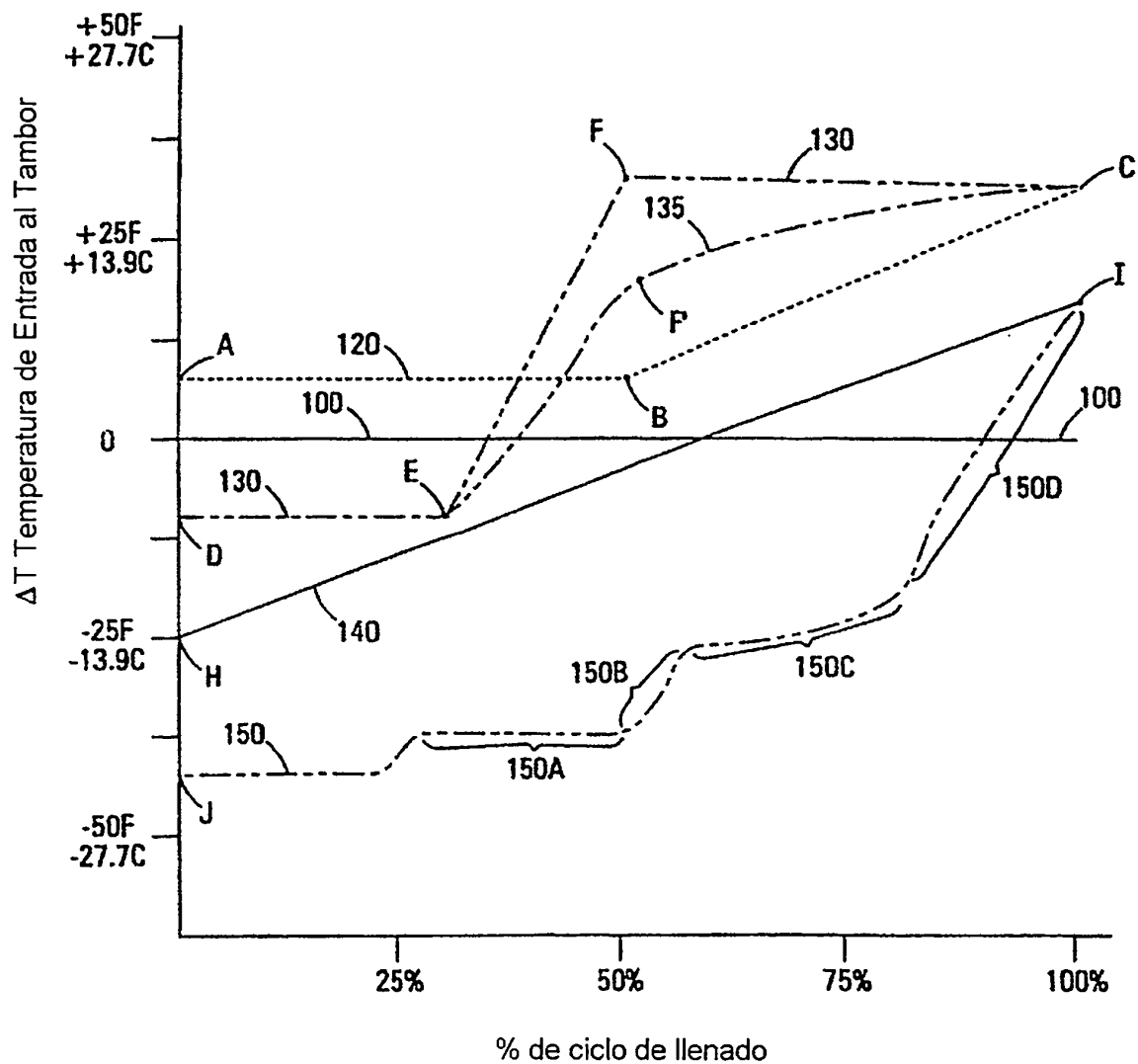


Fig. 1

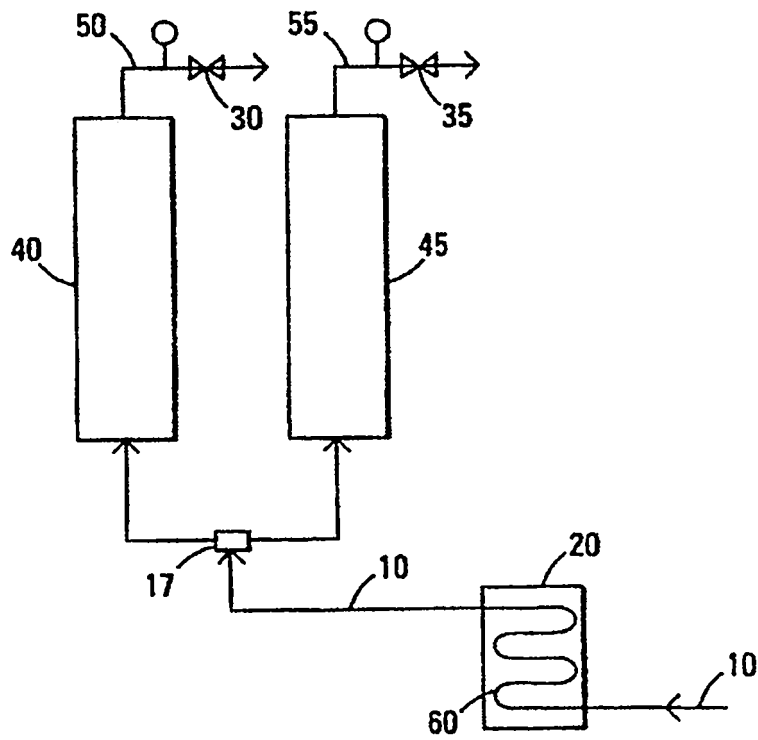


Fig. 2

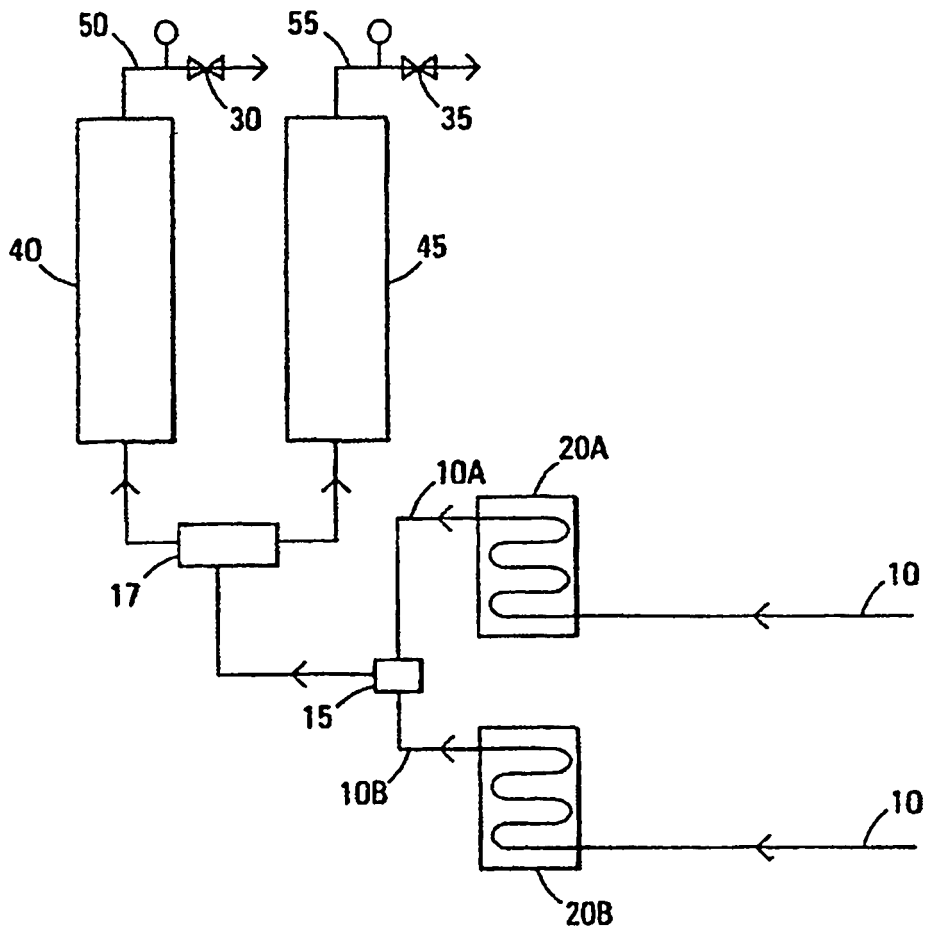


Fig. 3

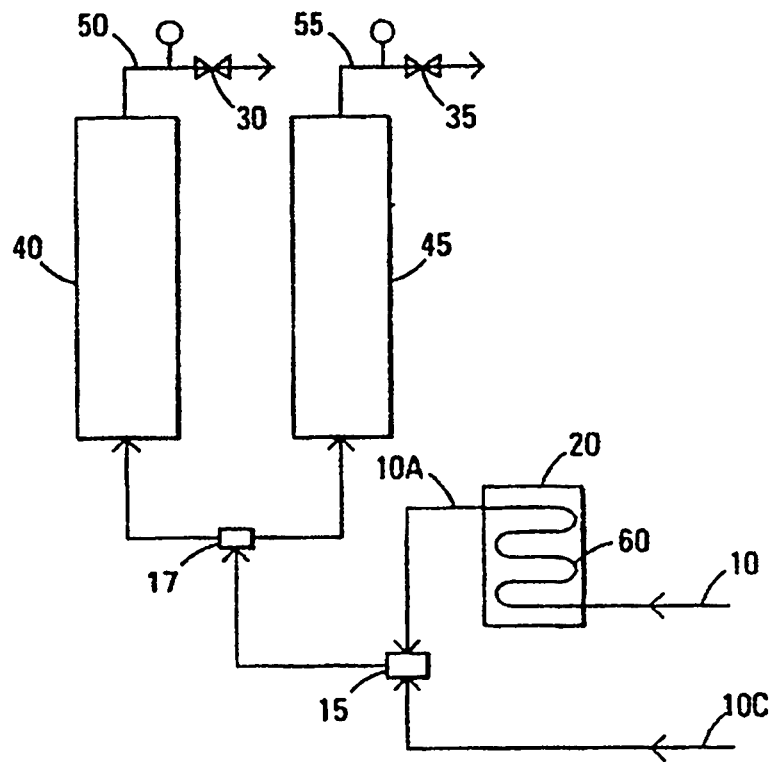


Fig. 4

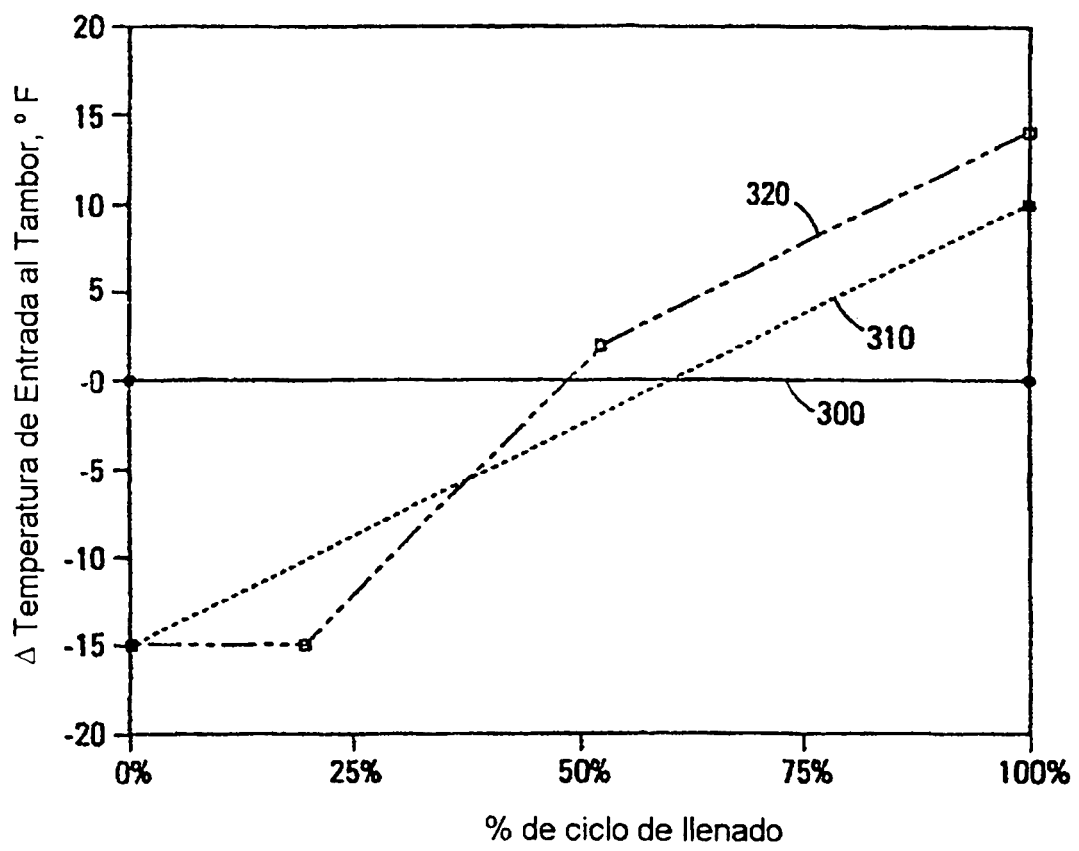


Fig. 5

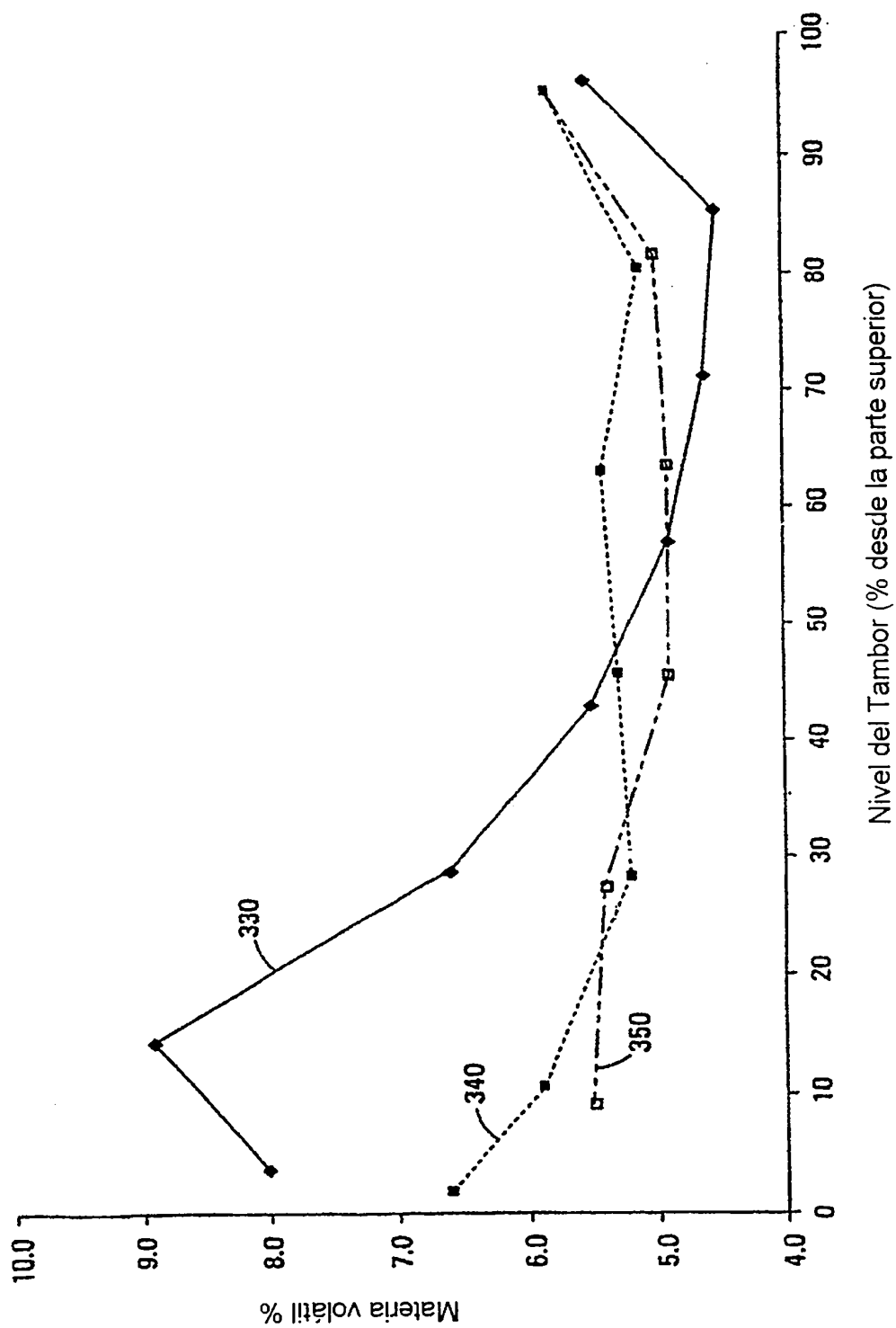


Fig. 6

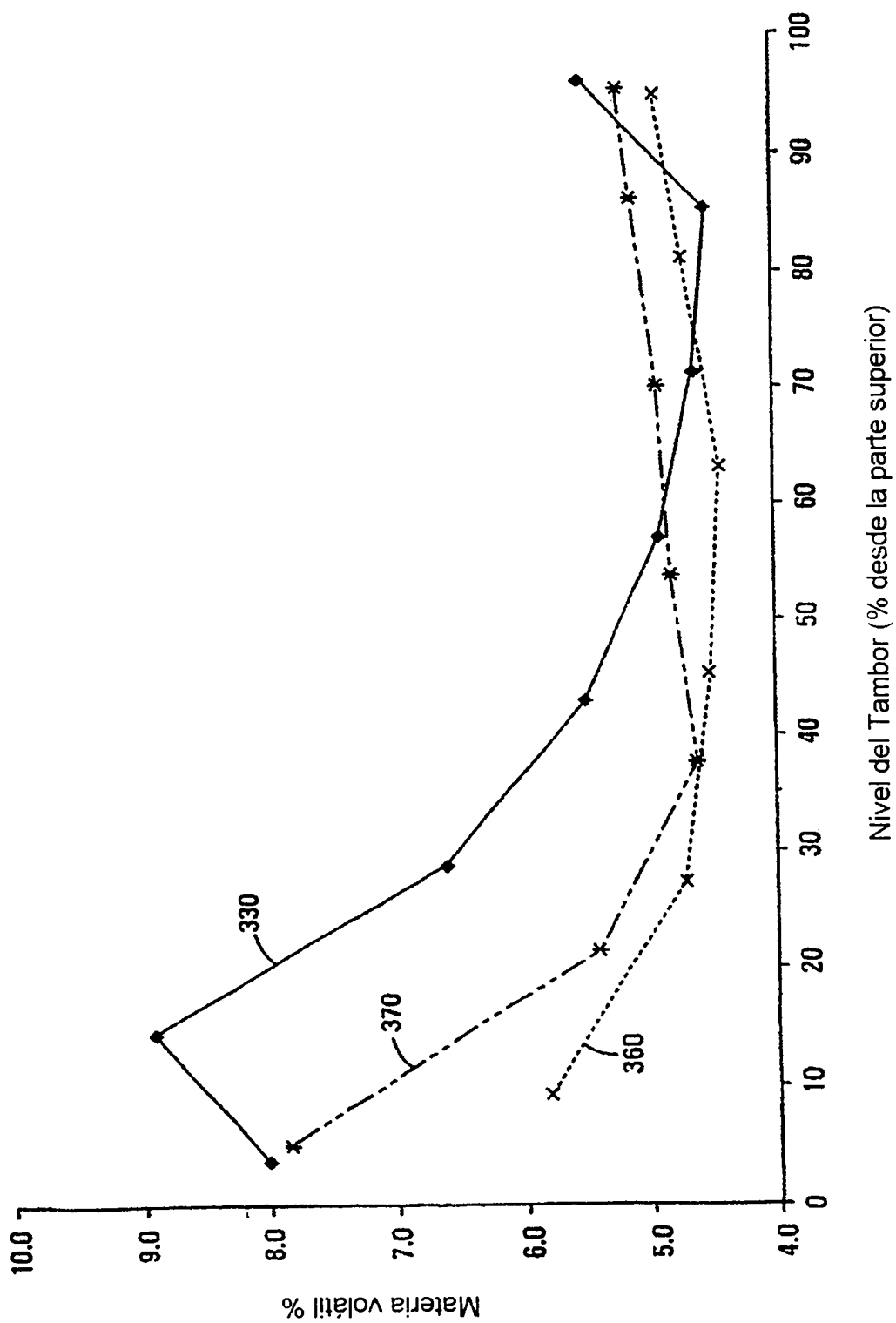


Fig. 7

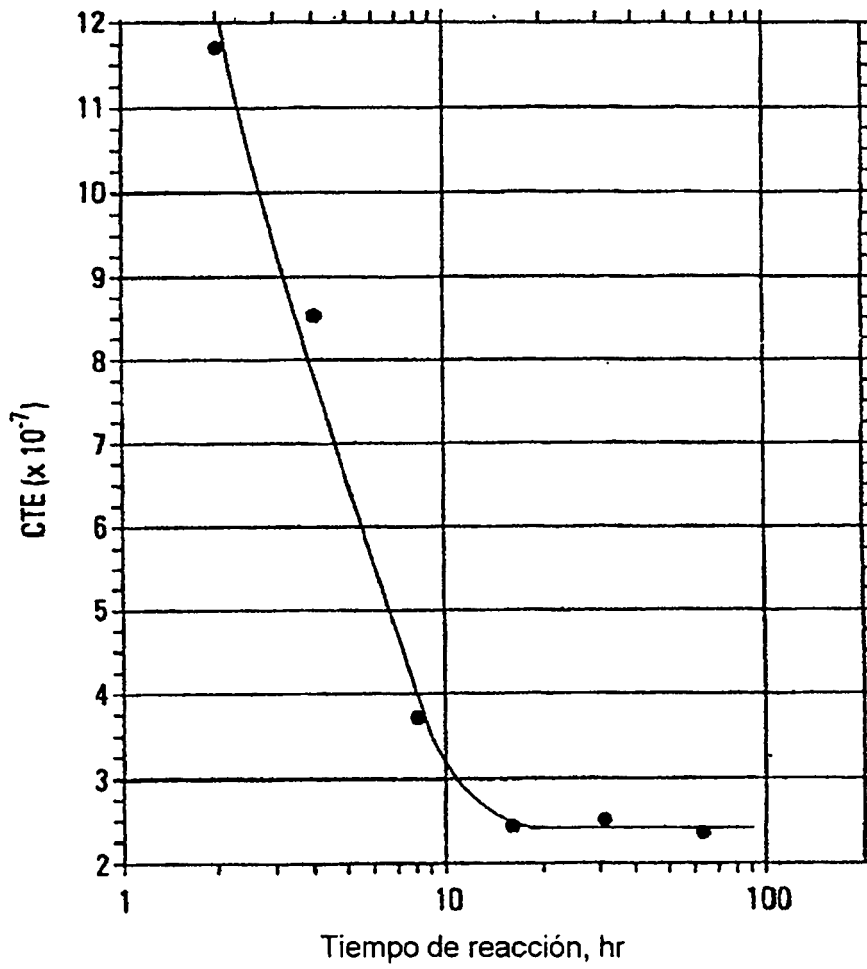


Fig. 8

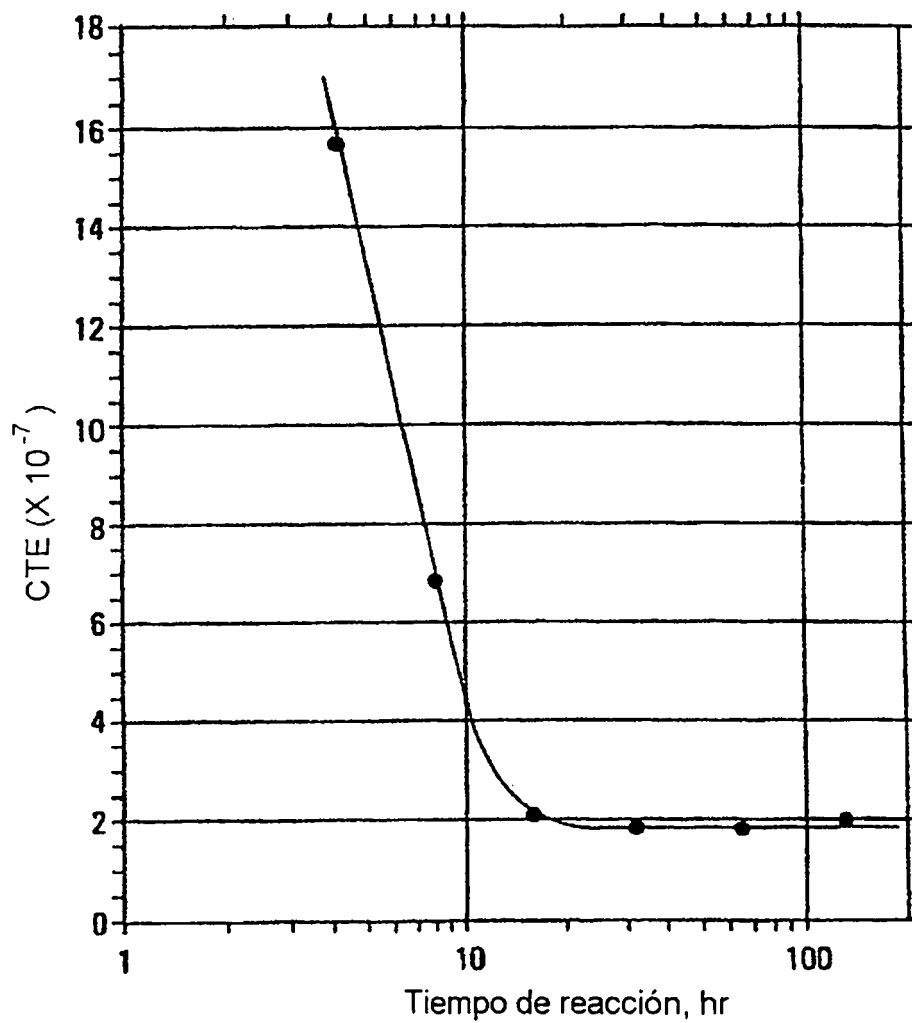


Fig. 9

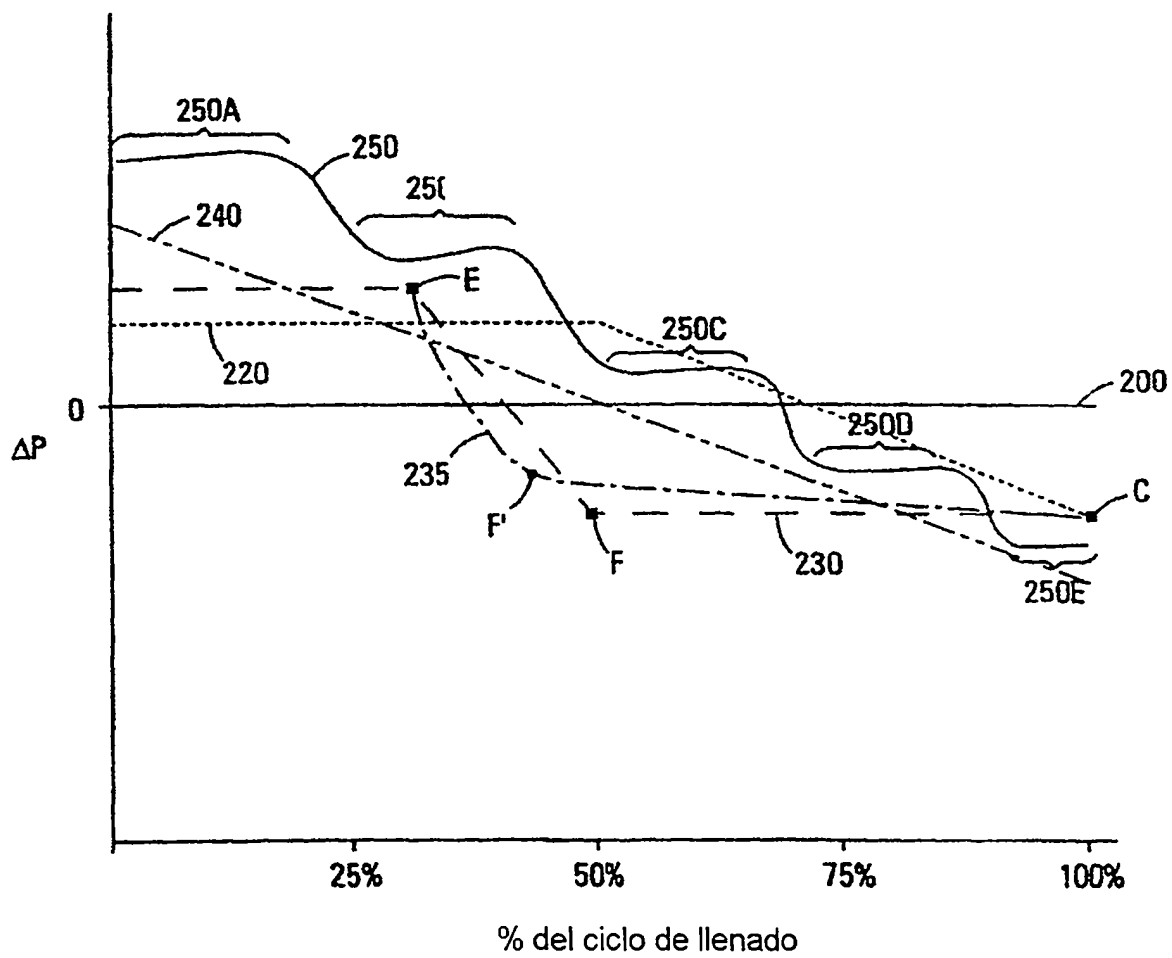


Fig. 10

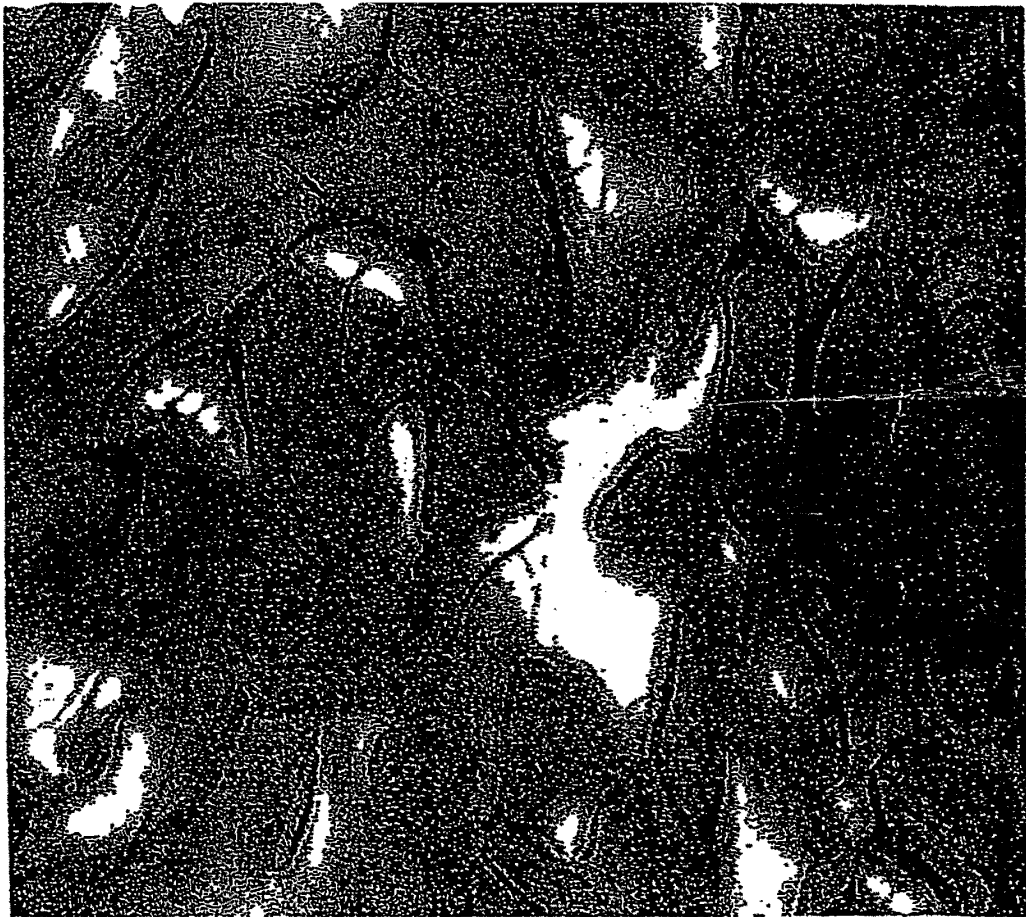


Fig. 11

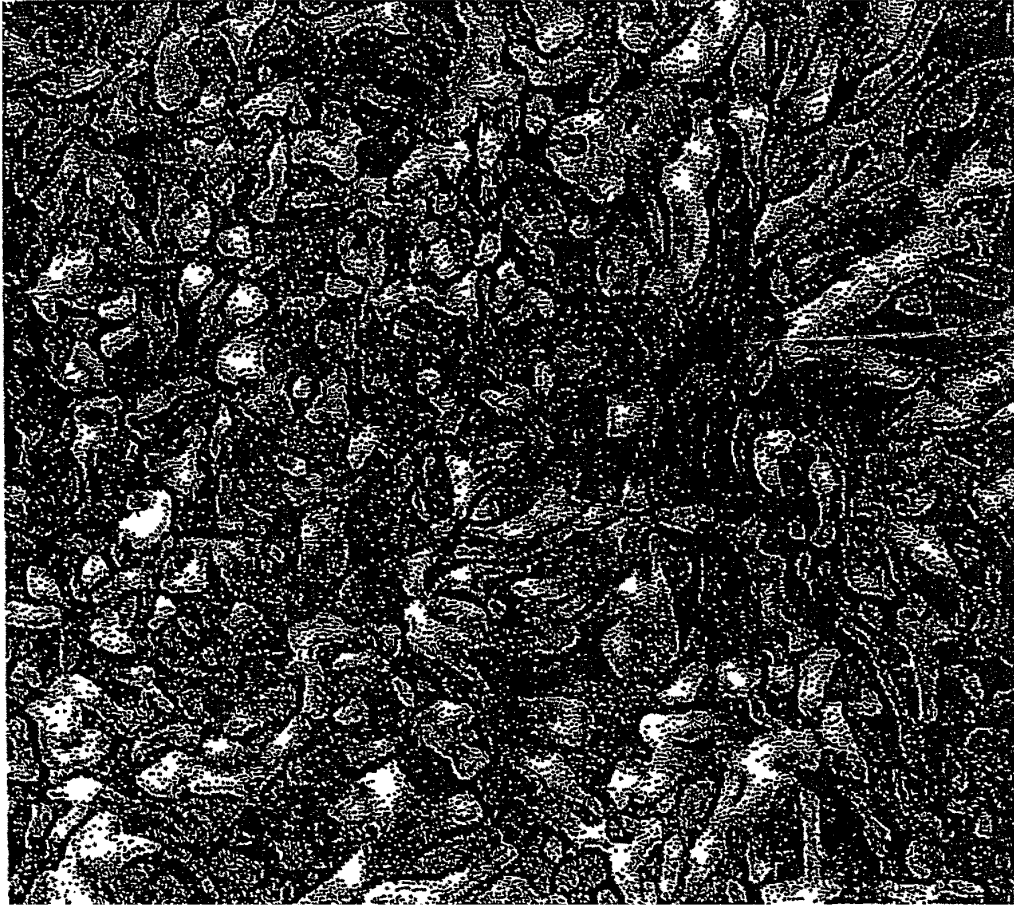


Fig.12

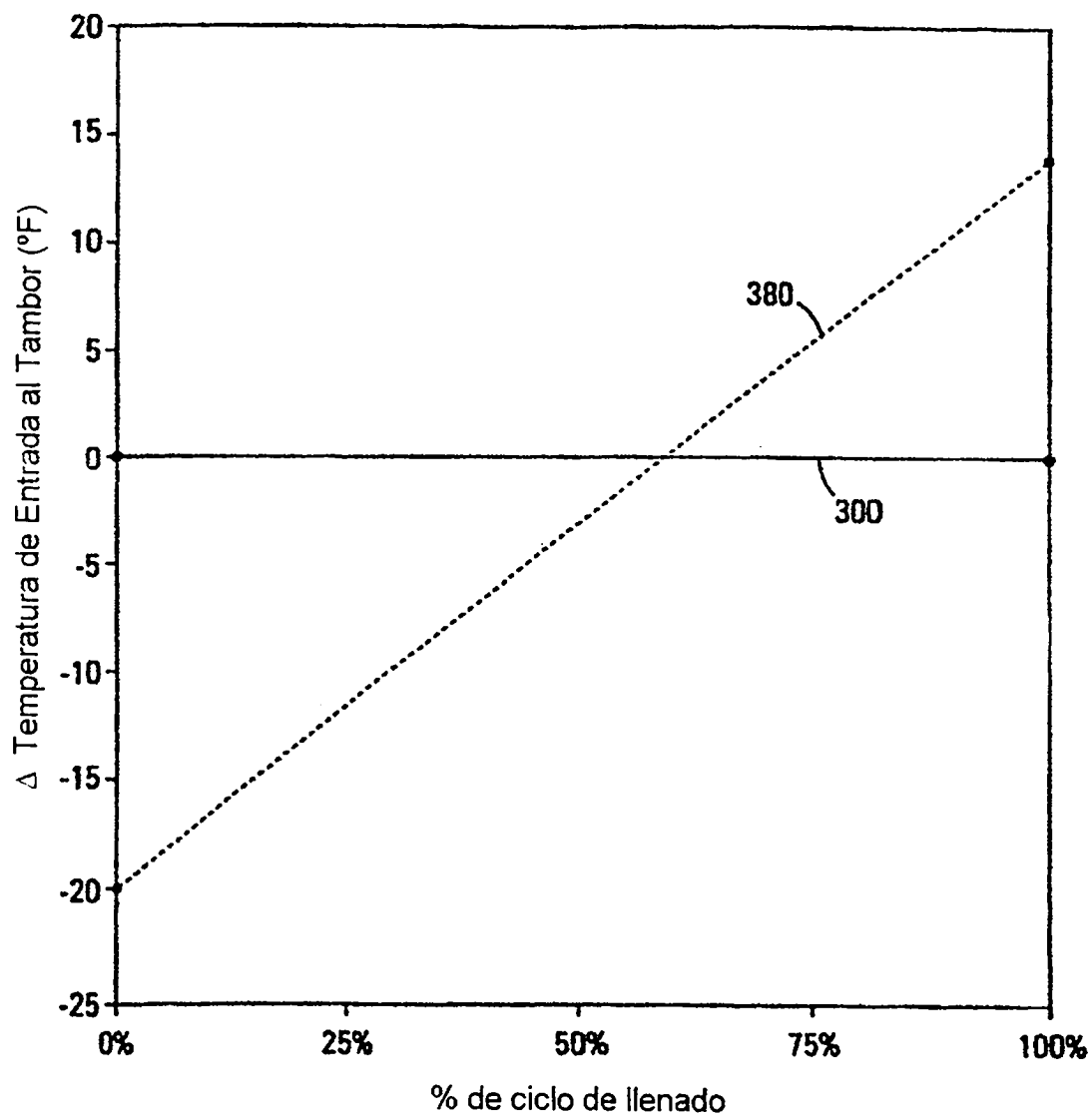


Fig. 13

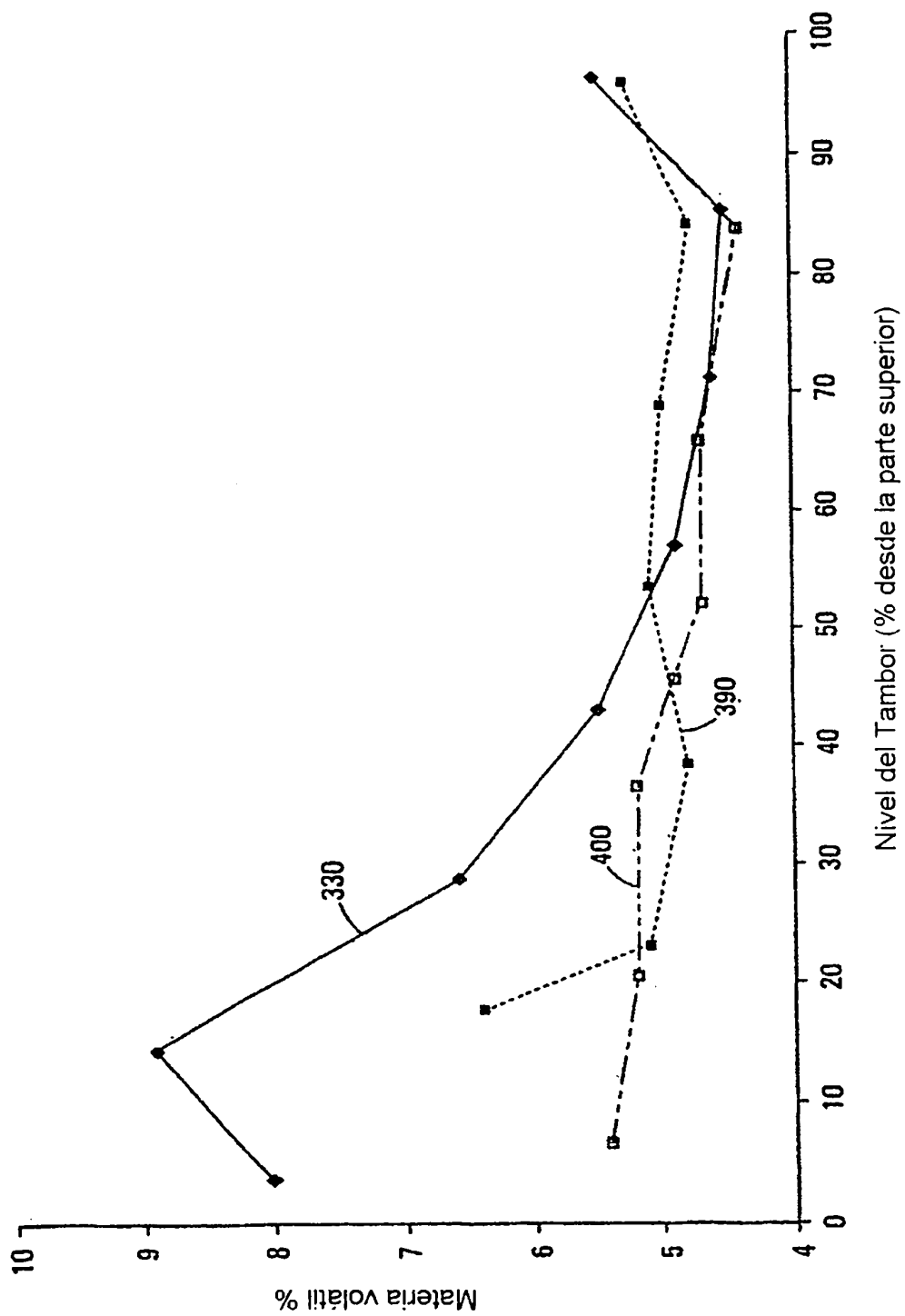


Fig. 14