



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102006901460878
Data Deposito	26/10/2006
Data Pubblicazione	26/04/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	L		

Titolo

ADDITIVO STABILIZZANTE PER OLIO COMBUSTIBILE.

RM 2006 A 000581

SIB BI3756R

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"ADDITIVO STABILIZZANTE PER OLIO COMBUSTIBILE"

a nome di CHIMEC S.p.A. di Roma (Italia)

DESCRIZIONE

Campo dell'invenzione

La presente invenzione è relativa ad additivi per la stabilizzazione di olio combustibile, composizioni che li contengono e procedimenti di loro uso, in particolare nella stabilizzazione dell'olio combustibile in uscita dagli impianti di Visbreaking (VSB).

Stato della tecnica anteriore

Il Visbreaking (VSB) è un processo di conversione termica che si applica ai residui della distillazione del petrolio, altrimenti destinati a bitume o olio combustibile (prodotti notoriamente di basso valore commerciale), per convertirli, parzialmente, in prodotti più leggeri di maggior valore. La conversione permette di ottenere in parte prodotti distillati, quali ad esempio gas, benzine, cherosene, gasolio, e in parte un residuo (chiamato nel seguito anche tar o TAR), che può ancora costituire la base per l'utilizzo come olio

combustibile. Il processo di conversione è condotto in modo da massimizzare la resa in prodotti distillati, abbassando la resa complessiva in olio tar. Si fa presente che già un aumento di conversione pari all'1% della carica trattata è da ritenersi estremamente soddisfacente in termini di resa economica.

L'impianto VSB, comprende le seguenti parti: un treno di scambiatori nel quale entra, per preriscaldamento, la carica di alimentazione al VSB; un forno nel quale avviene il cracking termico vero e proprio; una colonna di frazionamento, dalla cui testa vengono estratti i distillati e dal fondo della quale esce il residuo (TAR). Tale residuo attraversa degli scambiatori cedendo parte del suo calore alla carica di alimentazione e viene stoccato in serbatoi. E' possibile prevedere tra il forno e la colonna di frazionamento un Soaker e una colonna di Preflash.

Le condizioni operative del VSB, possono essere sinteticamente descritte come segue: una carica, costituita in genere da un residuo di distillazione primaria o da vacuum, viene introdotta nel forno che opera a temperature che vanno da 420°C a 500°C e a pressioni comprese tra 3 bar e 20 bar. La

carica così trattata passa alla colonna di frazionamento, che opera con procedimenti noti; da essa si possono ottenere, ad esempio nelle seguenti proporzioni: distillati leggeri (gas e benzine, 3-10%), distillati medi (cherosene e gasolio, 15-20%) e il residuo (TAR, 65-75%); le % sono in peso rispetto al totale dei prodotti in uscita dal VSB. Il TAR, presente in aliquota maggiore rispetto agli altri componenti, per essere impiegato come olio combustibile, deve essere conforme alle specifiche imposte dal mercato, ad esempio quelle indicate nella Tabella 1.

TABELLA 1

Determinazione	Metodo	Specifica
Acqua e sedimenti %v	ASTM D 1796	Max 0,5
Asfalteni %p	IP 143***	Max 6
Calore di combustione Kcal/Kg	ASTM D 240	Min 9,850
Ceneri %p	ASTM D 482	Max 0,03
Densità a 15°C Kg/mc	ASTM D 1298	Max 990
Distillazione a 300°C %v	ASTM D 86	Max 60*
Distillazione a 350°C %v	ASTM D 86	< 85*
HFT (Hot Filtration Test) %p	ASTM D 4870	Max 0,30
Inflammabilità, Pensky Martens °C	ASTM D 93	Min 65
Punto di scorrimento	ASTM D 97	Max +40

superiore °C		
Res. Carb Conradson %p	ASTM D 189	Max 13
Nickel ppm	SAA****	Max 60
Sodio ppm	SAA****	Max 100
Vanadio ppm	SAA****	Max 90
Viscosità a 50°C cst	ASTM D 445	Max 400*
Viscosità a 50°C °E**	ASTM D 455	Max 52,6*
Zolfo %p	ISO14596	Max 1,0*

* Richiesto dalla legge italiana

** Viscosità °E a 50°C superiore 12 e colore ASTM diluito min 4,0;

***IP: The Institute of Petroleum (metodo standard riconosciuto);

****SAA: Spettrofotometria in Assorbimento Atomico

Solitamente l'impianto viene gestito in modo tale che il TAR ottenuto, a meno di lievi correzioni di viscosità, soddisfi già le specifiche richieste come olio combustibile, pertanto nel seguito "TAR" e "olio combustibile" saranno considerati sinonimi ai fini della presente invenzione.

Allegato il metodo ASTM D4870 per la determinazione dell'HFT

I precedenti brevetti EP-B-0321424 e EP-B-0818524 (Chimec Spa), descrivono dei metodi per diminuire la quantità di TAR prodotto, a parità di quantità di carica Visbreaking. Vale a dire, aumentare la resa in distillati leggeri (prodotti ad elevato

valore) diminuendo la quantità di residuo prodotto (basso valore). Per fare questo è necessario alzare la temperatura del forno VSB, e comunque, in generale, alzare la severità della marcia. Oltre all'insegnamento contenuto nel brevetto, questa è attualmente una tendenza generale, in quanto porta alla produzione di maggiori quantità di prodotti pregiati e quindi ad un elevato rendimento economico dell'impianto. Tuttavia, condurre l'impianto VSB alla massima severità possibile, comporta alcuni inconvenienti dovuti alla formazione di maggiori residui carboniosi e composti sporcanti (dovuti a fenomeni di polimerizzazione e deidrogenazione, conseguenti all'aumento delle temperature di processo). Inoltre è stato verificato che in alcune situazioni, il tar prodotto ad elevata severità, ha l'inconveniente di non essere stabile nel tempo, cosa che ne pregiudica la vendita come olio combustibile rispondente alle specifiche commerciali.

L'olio combustibile, che lascia gli impianti VSB viene stoccato in serbatoi, dove viene mantenuto ad una temperatura fra 70 e 110°C, fino al momento del pompaggio in cisterna o all'arrivo nei bruciatori. Questo tempo può essere di qualche settimana.

Durante queste manipolazioni l'olio può venire a contatto con l'aria e viene sottoposto a calore, condizioni che, combinate con la variabile tempo, possono favorire la formazione di composti insolubili nell'olio stesso.

Infatti si è notato che nel tempo, cioè durante lo stoccaggio in serbatoio, l'olio combustibile presenta fenomeni di invecchiamento che si evidenziano con un aumento progressivo del valore di HFT (indice di presenza di sedimenti), fino a portare anche in tempi molto brevi dell'ordine di pochi giorni, l'olio combustibile fuori specifica.

Il TAR invecchiato non rispetta più le specifiche imposte dai mercati e la sua viscosità aumenta, come aumenta il valore di HFT. Questo si traduce operativamente, all'atto dell'utilizzo (combustione), nel verificarsi dei seguenti inconvenienti:

- Abbondante formazione di coke nei preriscaldatori, dovuta alla cokizzazione di materiali carboniosi pesanti
- Abbondante formazione di fuliggine prodotta dalla combustione incompleta di composti pesanti insolubili, precipitati
- Sedimenti, paraffine e sostanze simili a gomme

rinvenuti sulle linee del sistema di combustione. Le soluzioni adottabili ad oggi per contrastare l'instabilità del TAR presentano tutte degli inconvenienti. Ad esempio si può abbassare la temperatura di uscita del forno del VSB, ma questo comporta una minore produzione di prodotti leggeri (pregiati), oppure si può mescolare il TAR con distillati opportuni, ad esempio con gasolio, in modo da contrastare la separazione dei composti insolubili presenti nell'olio, ma in questo modo si diluisce un prodotto con basso valore aggiunto con altri prodotti a valore aggiunto maggiore. Pertanto in entrambi i casi le soluzioni adottabili hanno un costo troppo elevato. Ne consegue che rimane ad oggi irrisolto il problema di una stabilizzazione efficace e al contempo economicamente vantaggiosa del TAR come olio combustibile.

Scopo della presente domanda è quindi quello di offrire nuove vantaggiose soluzioni ai problemi sopra visti

Sommario dell'Invenzione

La presente invenzione si fonda sulla inattesa scoperta che composti appartenenti alla classe dei radicali liberi stabili possono essere utilizzati come additivi capaci di stabilizzare durante

stoccaggio l'olio combustibile e di contrastare la formazione di composti insolubili nello stesso.

Oggetto della presente invenzione è quindi una composizione stabilizzante solubile in olio combustibile contenente almeno un composto appartenente alla classe dei radicali liberi stabili, scelti tra nitrossidi e dinitrossidi, ed un solvente, o una miscela di solventi, capaci di mantenere stabilmente in soluzione nell'intervallo di temperatura tra -10°C e $+50^{\circ}\text{C}$, detto composto. Preferibilmente l'olio combustibile è il residuo o tar del processo di conversione termica Visbreaking (VSB).

Un secondo oggetto dell'invenzione è un metodo di stabilizzazione di oli combustibili, quali quelli a base del residuo (tar) del processo di conversione termica Visbreaking (VSB), comprendente una fase in cui la composizione dell'invenzione è addizionata all'olio in quantità compresa tra 1 e 2000 ppm rispetto all'olio combustibile, per esempio tra 100 e 600 ppm rispetto all'olio combustibile.

Un terzo oggetto dell'invenzione sono gli oli combustibili stabilizzati ottenuti in accordo col metodo dell'invenzione.

Ulteriori oggetti sono procedimento ed impianto di

conversione termica per la produzione di distillati da petrolio, quale gli impianti per la conduzione dei processi Visbreaking, comprendente una postazione di addizione al residuo di distillazione (tar) delle composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione sulla linea tra la colonna e il serbatoio di stoccaggio.

Le composizioni dell'invenzione conferiscono al residuo di distillazione (tar), e quindi all'olio combustibile da questo ricavabile, sorprendenti caratteristiche di stabilità allo stoccaggio, bassa viscosità, basso contenuto in frazione solida come dettagliatamente dimostrato nella parte sperimentale della domanda. Tali vantaggiose proprietà aumentano il valore intrinseco e commerciale del prodotto.

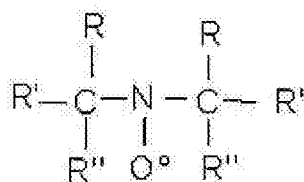
Descrizione dettagliata

Ai fini della presente invenzione per additivo, composto o composizione stabilizzanti si intende un additivo, composto o composizione in grado di influenzare almeno uno dei parametri normalmente considerati come indicativi della stabilità del residuo o tar di un processo di conversione termica del petrolio. Tali parametri sono l'HFT (Hot Filtration Test) o indice della presenza di

sedimenti. Il parametro si determina eseguendo il metodo ASTM D4870 dettagliatamente descritto negli esempi e non deve avere valore superiore a 0,30% w/w. Valori più alti indicano livelli al di fuori delle specifiche commerciali della frazione solida contenuta nell'olio e della viscosità dell'olio. Un secondo parametro è il PV che è l'indice di stabilità degli asfalteni posti in condizione di flocculazione. Tale parametro è calcolato secondo il metodo SHELL. In condizioni di marcia normale di un processo Visbreaking il valore del parametro è di 1,1. Valori più bassi riflettono una diminuita stabilità del residuo.

Le composizioni stabilizzanti dell'invenzione comprendono come componente essenziale uno o più composti stabilizzanti capaci di contrastare l'incremento del valore di HFT durante stoccaggio. Questi appartengono alla classe dei radicali liberi stabili ed in particolare alla classe dei nitrossidi o dinitrossidi, contenenti nella loro molecola un radicale libero.

I nitrossidi dell'invenzione sono composti aventi la seguente formula generale (I):



Formula (I)

dove i sostituenti R, R', e R'' rappresentano un gruppo scelto tra H; (C1-C15)alchile, per esempio metile, etile, n-propile, iso-propile, n-butile, sec-butile, ter-butile, pentile, esile; (C1-C15)cicloalchile, per esempio ciclobutile, ciclopentile, cicloesile; (C1-C15)arile, per esempio fenile, benzile, naftile, oppure dove due sostituenti simmetrici [R] o [R'] o [R''] formano assieme un nucleo ciclico, tutti sostituiti o non sostituiti con eteroatomi come O, N, S, P o alogeni. Alternativamente, il composto appartenente alla classe dei radicali liberi stabili è un dinitrossido o un trinitrossido, oppure miscele di tutti i composti precedenti. Esempi di composti utilizzabili nella presente invenzione sono:

4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (4OH TEMPO);

4-ethoxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;

4-propoxy-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;

4-acetamido-1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine;
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO);
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-one (OXO
TEMPO);
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl acetate;
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2
ethylhexanoate;
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl stearate;
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl benzoate;
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl 4-t-butyl-
benzoate;
N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)
caprolactam;
N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)
dodecylsuccinimide;
4,4'-ethylenebis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl
piperazin-3-one);
2-oxyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-isobenzazole;
1-oxyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine;
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)
sebacate;
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)
succinate;
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)
adipate;

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl), n-butylmalonate;

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) phthalate;

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) isophthalate;

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) terephthalate;

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) hexahydroterephthalate;

N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipamide;

N,N-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)nitroxide;

2,4,6-tris-[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-s-triazine.

Nitrossidi o dinitrossidi preferiti sono:

4-idrossi-2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxil (4OH TEMPO); bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin - 4 il) sebacato; 2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxil (TEMPO); 1-oxil-2,2,6,6 tetrametil-piperidin-4-one (OXO TEMPO); 4-acetamido-2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxil.

Condizione essenziale del composto radicale libero è che questo sia solubile nel residuo (tar) o nell'olio combustibile alle varie temperature

operative alle quali il residuo o l'olio combustibile sono sottoposti durante la preparazione o lo stoccaggio. Il composto dovrà essere solubile preferibilmente nell'intervallo di temperatura tra 50°C e 300°C, in particolare tra 70°C e 110°C, temperatura di stoccaggio dell'olio combustibile.

I composti dell'invenzione sono noti all'esperto del settore (vedi WO-A-00/36052) e tutti commercialmente accessibili da Sigma Aldrich Corporation o A.H. Marks and Company Limited (UK). Le composizioni oggetto dell'invenzione comprendono inoltre un solvente o una miscela di solventi idonei a solubilizzare e a mantenere stabilmente in soluzione il composto radicale libero in un vasto intervallo di temperatura, vale a dire almeno tra -10°C e +50°C. Esempi di solventi utilizzabile sono acqua, alcoli, glicoli, glicol-eteri, solventi aromatici e loro miscele, quali: acqua, 2-butossi-etanolo, alcool iso-ottilico, alcool iso-butilico, alcool isopropilico, alcool metilico, toluene, orto- meta e para-xilene, etilbenzene o loro miscele. Il composto appartenente alla classe dei radicali liberi stabili è presente nella composizione in qualsiasi quantità percentuale

idonea al raggiungimento dell'effetto stabilizzante voluto, per esempio tra 0.1% e 50% w/w della composizione.

Il Metodo di stabilizzazione secondo l'invenzione prevede che la composizione stabilizzante sia addizionata al tar o agli oli combustibili in quantità compresa tra 1 e 2000 ppm rispetto al prodotto da stabilizzare. Risultati vantaggiosi sono stati ottenuti utilizzando quantità comprese tra 50 e 600 ppm. Preferibilmente l'aggiunta della composizione è sul tar in uscita dal fondo della colonna VSB sulla linea che va al serbatoio di stoccaggio. Il prodotto stabilizzato così ottenuto, tar o olio combustibile che sia, mantiene le caratteristiche specifiche imposte dal mercato e dalle disposizioni di legge come indicate in tabella 1 e con costi aggiuntivi estremamente contenuti. Concretamente, la sua combustione provoca scarsa formazione di coke nei preriscaldatori, scarsa formazione di fuliggine e ridotti sedimenti gommosi di natura paraffinica nei condotti dei sistemi di combustione.

L'utilizzo delle composizioni stabilizzanti dell'invenzione ha un impatto positivo sulla conduzione dell'intero processo di Visbreaking.

Infatti un altro vantaggio importante offerto dall'invenzione è la possibilità di incrementare la conversione, aumentando la severità del processo, e quindi di migliorare la resa di prodotti ad elevato valore, senza comunque perdere in termini di qualità del tar prodotto. Infatti, l'aumento di conversione ottenibile per esempio attraverso aumento di temperatura sarebbe negativamente bilanciato da un declassamento del tar prodotto, se questo non fosse stabilizzato con le composizioni dell'invenzione. In altre parole, il vantaggio di una maggiore resa di prodotti pregiati sarebbe annullato dal fatto che il tar non raggiungerebbe le specifiche previste e quindi non avrebbe il valore commerciale normalmente previsto.

Per questo motivo, la realizzazione pratica dell'invenzione implica la modifica degli impianti noti per la conduzione dei processi classici di Visbreaking con l'introduzione di una postazione fornita di idonei dispositivi di introduzione, come un apposito stacco dalla linea del tar, dotato di valvole di sicurezza, una linea dedicata al prodotto, una pompa di additivazione ed un serbatoio di stoccaggio, che permettano l'aggiunta della composizione stabilizzante direttamente al

tar in uscita dalla colonna VSB sulla linea tra quest'ultima e il serbatoio di stoccaggio del tar. Grazie all'invenzione, lo stesso metodo Visbreaking risulta modificato vantaggiosamente rispetto alla sua realizzazione usuale prevedendo la fase addizionale di aggiunta della composizione stabilizzante.

L'invenzione è di seguito descritta in tutti i dettagli sperimentali nei seguenti esempi, che hanno scopo illustrativo, ma non limitativo.

SPERIMENTAZIONE

Esempio 1: determinazione del test HFT

Il metodo HFT prevede una filtrazione a caldo (100°C, mantenuti tramite una camicia termostatica riscaldata da vapore), su filtri di fibra di vetro Grado GF/A, di un'aliquota del tar (ca. 10 gr) da analizzare. La filtrazione viene fatta sotto vuoto ed i sedimenti rimasti sul filtro vengono lavati con una miscela di solventi (85 % n-eptano e 15 % toluene). Il deposito viene pesato e rapportato al peso di tar filtrato: il risultato viene espresso come percentuale di sedimenti rimasti sul filtro.

Esempio 2:

I campioni di tar ottenuti per VSB prelevati dopo l'innalzamento della temperatura di uscita forno

(TUF) di +3°C e +6°C rispetto alle temperature mantenute normalmente sono stati stabilizzati con una composizione A così formulata:

20% di 4OH-TEMPO e 40% 2-butossi-etanolo e 40 % alcool iso-ottilico. Per invecchiare il TAR si è seguita una procedura standard prevista dal metodo ASTM D 4870 A e una procedura non standard più severa dove l'invecchiamento ad una temperatura di 70°C viene prolungato per 96 ore.

1) TAR VSB a TUF +3°C

Il campione di tar prelevato con un aumento della TUF di +3°C è stato stabilizzato ottenendo un contenimento dell'HFT al di sotto dello 0,3% anche in condizioni di invecchiamento severo.

Il bianco utilizzato come termine di confronto è lo stesso campione senza additivo stabilizzante.

I campioni, con e senza additivo, vengono posti in stufa o in bagno termostatico per 24 ore a 100°C per simulare l'invecchiamento (procedura STD ASTMD4870A).

Il tar, residuo di VSB, utilizzato nelle prove (prelevato dopo aver innalzato la TUF di +3°C) presenta un valore di PV pari a 1,06 e un valore HFT tal quale < 0,01%w/w. In condizioni di marcia normale il valore di PV del tar VSB è pari a 1,1.

Tale valore di PV dimostra che l'innalzamento della TUF ha provocato un incremento della severità, producendo così un tar meno stabile (PV più basso). Il campione è stato stabilizzato per addizione della composizione A a diversi dosaggi per verificarne l'efficienza nei confronti del bianco. L'invecchiamento del campione è stato effettuato secondo la metodica standard, quindi alla temperatura di 100°C per 24 ore.

I risultati sono riportati in tabella 1

Tabella 1

Prodotto	HFT (%p/p)
Bianco	0.18
Prodotto A (300 ppm)	0.04 (-78 %)

Come mostrano i dati in Tab. 1 il campione di tar ha una chiara tendenza all'invecchiamento arrivando ad avere un valore di HFT di circa lo 0,2 w/w. L'utilizzo dell'additivo in ragione di 300 ppm riesce a contenere l'invecchiamento del campione del 78%, riportandolo ad un valore di HFT al di sotto dello 0,05% w/w.

A questo punto si è voluto sperimentare il verificarsi di tale comportamento in condizioni di

invecchiamento più severo, quindi una aliquota di campione stabilizzato è stato fatto invecchiare a 70°C per 96 ore. I risultati sono riportati in tabella 2

Tabella 2

Prodotto	HFT (%p/p)
Bianco	0.34
Prodotto A (300 ppm)	0.25 (-27 %)

Il campione secondo la procedura non standard utilizzata, ha una tendenza all'invecchiamento maggiore del 47% rispetto a quella individuata dalla procedura STD e risulta avere un HFT fuori dalla specifica richiesta (0,3%w/w). Il Prodotto A, al dosaggio ottimale di 300 ppm, riesce a contrastare l'invecchiamento del 27% riportando il campione all'interno della specifica.

2) TAR VSB a TUF +6°C

Il campione, prelevato dopo aver innalzato la temperatura uscita forno (TUF) di 6°C, presenta un valore di PV pari a 1,01 e un HFT tal quale <0,01%w/w. In condizioni di marcia normale il valore di PV del TAR VSB è pari a 1,1.

Il campione è stato additivato con il Prodotto A, a diversi dosaggi per verificarne l'efficienza nei confronti del bianco.

L'invecchiamento del campione è stato effettuato secondo la metodica standard quindi alla temperatura di 100°C per 24 ore. I risultati sono riportati in tabella 3

Tabella 3

Prodotto	HFT (%p/p)
Bianco	0.46
Prodotto A (300 ppm)	0.38 (-17 %)
Prodotto A (500 ppm)	0.29 (- 37 %)

Il campione di tar VSB prelevato in condizioni di marcia severe mostra un comportamento decisamente più critico del campione prelevato a + 3°C. Il valore di HFT è più alto del 61% risultando fuori specifica del 35%. Il Prodotto A, al dosaggio ottimale di 500 ppm riporta il valore di HFT all'interno della specifica richiesta.

Il campione processato secondo la procedura NON STD dopo 96 ore ha mostrato un valore di HFT critico pari allo 0,66%w/w (Tabella 4), il Prodotto A, al dosaggio di 500 ppm è riuscito a contenere tale

invecchiamento di ben il 27%, anche se il valore di specifica non è stato trapiardato. I risultati sono riportati in tabella 4.

Tabella 4

Prodotto	HFT (%p/p)
Bianco	0.66
Prodotto A (500 ppm)	0.48 (- 27 %)

Esempio 3: Test di impianto

La composizione A è stato testato anche in impianto durante una prova industriale della durata di ca. 3 mesi. Per illustrare adeguatamente la prova è necessario richiamare il seguente concetto e cioè che l'impianto VSB viene gestito con l'obiettivo di ottenere la massima trasformazione in distillati medi e leggeri (prodotti ad alto valore aggiunto). Tale obiettivo viene raggiunto aumentando la Temperatura Uscita Forno (TUF), ma ciò comporta lo svantaggio di ottenere un TAR instabile e facilmente fuori specifiche. L'aggiunta dell'additivo permette di innalzare la TUF e ottenere al contempo un TAR stabile.

In tabella 6 è riportato l'andamento della TUF (incrementata di ca. 8 gradi durante il test) durante il periodo 1 febbraio - 4 maggio 2006.

La composizione A è stata aggiunta con un dosaggio medio di circa 100 ppm al TAR prodotto dall'impianto, durante i periodi in cui la temperatura di uscita forno era stata progressivamente alzata. I campioni prelevati a colaggio, sono stati sottoposti ad analisi previo invecchiamento in stufa per 96 ore e i risultati sono riportati nella tabella 5 sotto.

La colonna "HFT96h (additivato)" indica il valore (%w/w) del contenuto di sedimenti sul campione prelevato dopo il punto di aggiunta dell'additivo.

La colonna "HFT24h bianco) indica il valore (%w/w) del contenuto di sedimenti sul campione prelevato prima del punto di aggiunta dell'additivo.

Come si evidenzia dai dati riportati in Tab. 5, la composizione A usato in impianto mostra avere una efficienza media del 28%.

Tabella 5

	Campionato prima (BIANCO)	Campionato dopo (Additivato)	Riduzione dell'HFT
	HFT (% w/w) 96h 70°C	HFT (% w/w) 96h 70°C	%
Data e Turno			
27/01/06 21.00	0,120	0,100	17
30/01/06 21.00	0,345	0,223	35
31/01/06 21.00	0,320	0,310	3
01/02/06 21.00	0,120	0,080	33
02/02/06 21.00	0,079	0,065	18
03/02/06 21.00	0,098	0,015	85
08/02/06 21.00	0,300	0,290	3
09/02/06 21.00	0,250	0,220	12
15/02/06 21.00	0,340	0,295	13
20/02/06 21.00	0,280	0,250	11
21/02/06 21.00	0,180	0,120	33
22/02/06 21.00	0,110	0,100	9
23/02/06 21.00	0,120	0,060	50
27/02/06 21.00	0,231	0,116	50
28/02/06 21.00	0,090	0,050	44
01/03/06 21.00	0,187	0,158	16
05/03/06 21.00	0,060	0,050	17
06/03/06 13.00	0,080	0,050	38
06/03/06 21.00	0,120	0,040	67
07/03/06 21.00	0,300	0,290	3
10/03/06 21.00	0,330	0,250	24

In Tabella 6 si sono raccolti i dati di HFT (senza invecchiamento) fatti sui campioni prelevati nei serbatoi di stoccaggio, per tutto il tempo di durata del test. Durante il periodo precedente al test di impianto, nonostante la TUF non fosse stata innalzata rispetto alla normale marcia dell'impianto, si sono registrati ben 17 prelievi

fuori specifica nell'arco di 2 mesi, con valori di HFT molto alti, nell'intorno di 0.5 - 0.6 %. I risultati sono riportati in tabella 6

Tabella 6

	HFT Serbatoio (%w)	TUF
Data e Turno		
01/02/06 06.00	0,310	480,0
06/02/06 06.00	0,160	479,2
06/02/06 13.00	0,130	479,2
07/02/06 13.00	0,260	479,2
09/02/06 13.00	0,094	479,0
14/02/06 13.00	0,500	482,0
15/02/06 13.00	0,130	481,0
17/02/06 13.00	0,350	483,0
18/02/06 13.00	0,240	483,0
21/02/06 21.00	0,220	
24/02/06 06.00	0,090	484,5
24/02/06 13.00	0,150	484,5
28/02/06 21.00	0,310	486,0
04/03/06 13.00	0,195	484,6
06/03/06 13.00	0,090	483,4
08/03/06 13.00	0,150	
11/03/06 13.00	0,150	484,1
13/03/06 13.00	0,190	484,1
14/03/06 06.00	0,410	
14/03/06 13.00	0,100	
16/03/06 13.00	0,220	
21/03/06 13.00	0,280	
23/03/06 13.00	0,220	486,9
25/03/06 13.00	0,160	
27/03/06 13.00	0,300	
30/03/06 13.00	0,180	487,0
31/03/06 13.00	0,130	
02/04/06 13.00	0,100	
03/04/06 13.00	0,130	
04/04/06 13.00	0,220	487,8
08/04/06 13.00	0,150	
11/04/06 13.00	0,130	
13/04/06 13.00	0,240	

15/04/06 13.00	0,180	488
18/04/06 13.00	0,100	
18/04/06 21.00	0,130	
20/04/06 13.00	0,270	
24/04/06 06.00	0,160	
24/04/06 13.00	0,280	
27/04/06 13.00	0,320	
03/05/06 13.00	0,250	
04/05/06	0,330	
13.00		

Come mostrano i dati in tabella, durante tutto il periodo del test, aumentando la TUF fino ad un massimo di 8°C (TUF iniziale= 480°C) e quindi incrementando la severità del sistema, i valori di HFT sui campioni additivati rimangono sempre all'interno della specifica fissata. Durante il primo mese di prova (febbraio) l'HFT medio dell'Olio Combustibile prodotto è stato 0.226 % (TUF media mensile 482,2°C); durante il secondo mese (marzo), la TUF media è stata alzata a 485°C, ma l'HFT medio non è aumentato, anzi, grazie all'effetto del Prodotto A, si è ridotto a 0.198 %. Per il terzo mese di test, la TUF media è stata ancora alzata a 487,8 ma il valore medio dell'HFT è stato contenuto a 0.185 %.

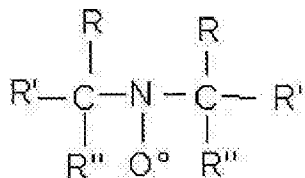
C. Gennaro
Dott. Claudio Gennaro
(Iscr. alla n. 5078)



RM 2006 A 000581

RIVENDICAZIONI

1. Composizione stabilizzante solubile in olio combustibile caratterizzata dal fatto di contenere almeno un composto appartenente alla classe dei radicali liberi stabili (scelti tra nitrossidi e dinitrossidi) ed un solvente, o una miscela di solventi, capaci di mantenere stabilmente in soluzione nell'intervallo di temperatura tra -10°C e $+50^{\circ}\text{C}$, detto composto.
2. Composizione secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che l'olio combustibile è il residuo (tar) di un processo di conversione termica tipo Visbreaking (VSB).
3. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 2 caratterizzata dal fatto che il composto appartenente alla classe dei radicali liberi è scelto tra nitrossidi, dinitrossidi, trinitrossidi o loro miscele.
4. Composizione secondo la rivendicazione 3 caratterizzata dal fatto che il composto è un nitrossido di formula (I):



Formula (I)

dove R, R', e R" rappresentano un gruppo scelto tra H, (C1-C15) alchile, (C1-C15) cicloalchile, (C1-C15) arile, sostituiti o non sostituiti con eteroatomi scelti tra O, N, S, P, alogeni o dove i due gruppi R formano una struttura ciclica o miscele di tali composti.

5. Composizione secondo la rivendicazione 3 caratterizzata dal fatto che il composto appartenente alla classe dei radicali liberi è scelto tra: 4-idrossi-2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxil (4OH TEMPO); bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin - 4 yl) sebacato; 2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxil (TEMPO); 1-oxil-2,2,6,6 tetrametil-piperidin-4-one (OXO TEMPO); 4-acetamido-2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxil.

6. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 5 caratterizzata dal fatto che il solvente è scelto tra acqua, alcoli, glicoli, glicol-eteri, solventi aromatici o loro miscele.

7. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 6 caratterizzata dal fatto che il composto appartenente alla classe dei radicali liberi stabili è presente in quantità percentuale tra 0.1% e 50% w/w della composizione.

8. Metodo di stabilizzazione di oli combustibili

comprendente una fase in cui la composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7 è addizionata all'olio in quantità compresa tra 1 e 2000 ppm rispetto all'olio combustibile.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8 in cui la composizione è addizionata all'olio in quantità compresa tra 50 e 600 ppm rispetto all'olio combustibile.

10. Metodo secondo le rivendicazioni 8 o 9 in cui l'olio combustibile è il residuo (tar) del processo di conversione termica Visbreaking (VSB).

11. Olio combustibile stabilizzato ottenibile attraverso il metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 8 a 10.

12. Processo di conversione termica di tipo Visbreaking comprendente una fase in cui il residuo di distillazione (tar) è addizionato della composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7 in quantità compresa tra 1 e 2000 ppm rispetto alla quantità di residuo.

13. Processo secondo la rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che la fase di addizione della composizione stabilizzante avviene sul residuo in uscita dalla colonna sulla linea verso il serbatoio di stoccaggio.

14. Impianto di conversione termica per la produzione di distillati da petrolio caratterizzato dal fatto di comprendere una postazione di addizione al residuo di distillazione (tar) della composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7 sulla linea tra la colonna e il serbatoio di stoccaggio.

15. Impianto secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto d'essere un impianto di Visbreaking (VSB).

p.p. Chimec S.p.A.

[Handwritten signature]
Dott. C. [illegible]
(iscr. n. [illegible])

