



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 487**

51 Int. Cl.:

**C10G 31/09** (2006.01)

**C10G 53/02** (2006.01)

**C10G 55/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02782405 .1**

86 Fecha de presentación : **03.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1456326**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54

Título: **Método para incrementar el rendimiento en procesos de coquización.**

30

Prioridad: **12.12.2001 US 341111 P**  
**12.11.2002 US 293397**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2008**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2008**

73

Titular/es:  
**ExxonMobil Research and Engineering Company**  
**1545 Route 22 East, P.O. Box 900**  
**Annandale, New Jersey 08801-0900, US**

72

Inventor/es: **Siskin, Michael;**  
**Hemrajani, Ramesh, Relumal;**  
**Phillips, Glen, Edward;**  
**Kelemen, Simon, Robert y**  
**Qian, Kuangnan**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 300 487 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**

Método para incrementar el rendimiento en procesos de coquización.

**5 Campo de la invención**

En una realización, la invención se refiere a un método para mejorar el rendimiento en corrientes de petróleo derivadas de procesos de coquización. En una realización preferida, la invención se refiere a un método para regenerar los filtros empleados para eliminar material particulado del gasóleo del coquizador a fin de aumentar la producción de gasóleo del coquizador y el rendimiento de productos de gasóleo del coquizador de mejor calidad.

**10 Antecedentes de la invención**

La coquización del petróleo se refiere a procesos para convertir alimentaciones de petróleo pesadas de alto punto de ebullición, tales como residuos atmosféricos y residuos de vacío (“residuo”) en coque de petróleo (“coque”) y productos hidrocarbonados que tienen puntos de ebullición atmosféricos más bajos que las alimentaciones. Algunos procesos de coquización, tales como la coquización retardada, son procesos de lotes, en los que el coque se acumula y es retirado posteriormente de una vasija de reacción. En la coquización en lecho fluidizado, por ejemplo coquización fluida y FLEXICOKING (disponible de Exxon Mobil Research and Engineering Co., Fairfax, VA), se forman productos de punto de ebullición más bajo por la descomposición térmica de la alimentación a temperaturas de reacción elevadas, como regla general aproximadamente 900 a 1100°F (aproximadamente 480 a 590°C aproximadamente) utilizando calor suministrado por las partículas fluidizadas de coque.

Después de la coquización, los productos hidrocarbonados de punto de ebullición más bajo, tales como gasóleo del coquizador, son separados en una región de separación y retirados del proceso para almacenamiento o procesamiento posterior. Con frecuencia, los productos hidrocarbonados separados contienen partículas de coque, particularmente cuando se emplea coquización en lecho fluidizado. Tales partículas de coque pueden variar en tamaño creciente desde inferior a 1 micrómetro hasta varios centenares de micrómetros, por regla general desde inferiores a 1 micrómetro hasta 50  $\mu\text{m}$ . En general, es deseable retirar las partículas mayores que aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  con el fin de prevenir el enlodamiento de los lechos catalíticos situados aguas abajo utilizados para procesamiento adicional. Los filtros, localizados aguas abajo de la zona de separación, se emplean para retirar el coque de los productos. De modo no deseable, las partículas sólidas hidrocarbonáceas presentes en los productos hidrocarbonados separados de punto de ebullición más bajo, pueden aglomerarse físicamente entre sí y con los filtros, dando como resultado el enlodamiento de los filtros y, por consiguiente, un rendimiento reducido de los mismos. No hay posibilidad de lavar eficazmente en contracorriente los filtros sucios para eliminar el lodo dado que el lodo descrito se pega al filtro. La acumulación de este lodo pegajoso reduce la eficacia del lavado en contracorriente y con ello acorta el ciclo del filtro, dando como resultado un rendimiento menor de gasóleo filtrado.

El documento US-A-5.059.331 describe un método para limpiar un elemento de separación sólido/líquido utilizando energía ultrasónica.

Por lo tanto, existe necesidad de un método para regenerar tales filtros para mejorar el rendimiento en corrientes de productos de coquización de petróleo.

**45 Breve descripción de las figuras**

La figura 1 es una representación esquemática de un proceso FLEXICOKING.

La figura 2 es una representación esquemática de un método para separar y filtrar un producto de gasóleo obtenido a partir de un proceso de coquización, tal como un proceso FLEXICOKING.

**50 Resumen de la invención**

La invención se refiere a un método para mejorar el rendimiento en un proceso de coquización, que comprende:

- a. conducir una corriente efluente desde un proceso de coquización hasta una primera región de separación;
- b. separar al menos una fracción ligera en la primera región de separación;
- c. conducir vapor de agua y la fracción ligera a una segunda región de separación y separar una fracción de vapores y una fracción de hidrocarburos líquidos;
- d. reciclar la fracción de hidrocarburos líquidos a la primera zona de separación;
- e. separar en la primera región de separación un gasóleo del coquizador que tiene un punto de ebullición más alto que la fracción ligera y que contiene coque;
- f. conducir el gasóleo del coquizador a un filtro y separar un gasóleo del coquizador que tiene un contenido reducido de coque durante un primer paso;

- g. lavar en contracorriente el filtro para eliminar los sólidos acumulados durante un segundo paso; y
- h. remojar el filtro con una solución de tratamiento que comprende peróxido de hidrógeno para mejorar el rendimiento de gasóleo del coquizador durante un tercer paso.

5

En una realización preferida, los pasos (f) y (g) se repiten continuamente en secuencia.

### Descripción detallada de la invención

10 La invención está basada, en parte, en el descubrimiento de que puede formarse lodo en una zona de separación o sistema de fraccionamiento aguas abajo de un proceso de coquización dando como resultado un gasóleo del coquizador separado que contiene partículas de coque y lodo. El lodo es un material precursor de coque que tiene un alto contenido de hidrocarburos, pero un contenido bajo de metales. Aunque es un material similar al coque, se hace referencia aquí al mismo como "lodo" para distinguirlo de las partículas de coque que se han escapado del proceso de coquización.

15

Se ha descubierto también que la aglomeración de lodo es resultado, al menos en parte, de la presencia de macromoléculas en la región de separación que tienen un peso molecular que varía hasta 3000, por regla general desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 3000. Tales macromoléculas, que incluyen polímeros y oligómeros, pero que se designan aquí colectivamente como oligómeros, recubren la superficie del coque dando como resultado partículas de lodo que se pueden adherir unas a otras y a los filtros empleados para retirar el coque del gasóleo. La presencia de partículas de lodo en los filtros da como resultado una disminución de la eficacia de regeneración de los filtros durante los pasos de lavado en contracorriente.

20

Los oligómeros se forman en gran medida por la polimerización inducida por oxígeno de los dienos conjugados presentes en el efluente del coquizador. Los oligómeros de dienos conjugados contienen estructuralmente un enlace doble olefínico por unidad de dieno conjugado polimerizada. Adicionalmente, los estirenos e indenos presentes en el efluente del coquizador pueden formar oligómeros y pueden incorporarse también en los oligómeros de dienos conjugados. Como es sabido por los expertos en la técnica de la polimerización, la presencia de insaturación en un polímero como resultado de la incorporación de enlaces dobles olefínicos y aromáticos conduce a la formación de un polímero pegajoso.

30

Se cree que el enlodamiento de los filtros se produce cuando los oligómeros recubren la superficie del coque en las fracciones de alto punto de ebullición separadas del efluente del coquizador. A medida que se incrementa la temperatura, estos oligómeros crecen y pueden convertirse en materiales gomosos insolubles. Potencialmente, cada enlace doble en el oligómero se fija por interacción física en la superficie del coque formando el lodo. La suma de todas estas fijaciones proporciona la resistencia adhesiva al oligómero para mantenerse sobre el coque y formar un revestimiento pegajoso tenaz de capas múltiples que conduce luego a que las partículas finas de coque que, en otro caso, pasarían por el filtro, se peguen unas a otras.

35

En el procesamiento convencional del gasóleo del coquizador, el gasóleo es conducido a uno o más filtros durante un primer paso, en el cual el coque se separa del gasóleo. El filtro acumula gradualmente partículas de coque, dando como resultado una permeabilidad reducida del filtro y un menor rendimiento de gasóleo. De acuerdo con ello, se emplea un segundo paso a continuación del primer paso, en el cual el gasóleo separado es desviado fuera del filtro y el filtro se somete a lavado en contracorriente para retirar el coque del filtro. Algunos sistemas emplean presión de gas para favorecer este lavado en contracorriente. Cuando se restablece la permeabilidad del filtro, termina el segundo paso y se inicia el primer paso. Los pasos primero y segundo se pueden alternar de una manera semi-continua.

45

La presencia de lodo durante la filtración de las partículas de coque finas (micrométricas y submicro-métricas) conduce a la aglomeración de las partículas finas en partículas demasiado grandes para pasar por el filtro y, por tanto, a la obstrucción prematura de los filtros durante el primer paso. Adicionalmente, las fuerzas adhesivas mediadas por el lodo impiden el lavado eficaz en contracorriente y la regeneración de los filtros obstruidos. Además, el lodo fijado a la superficie del coque tiene una solubilidad baja en los disolventes orgánicos e hidrocarbonados convencionales empleados para el paso opcional de remojo de los filtros y, por consiguiente, la eficacia del lavado en contracorriente durante el segundo paso se reduce gradualmente a medida que se acumula lodo en el filtro.

55

Se ha descubierto que el lodo puede retirarse y la permeabilidad del filtro se puede restablecer poniendo en contacto el filtro con una solución de tratamiento que comprende peróxido de hidrógeno. Se ha descubierto también que puede mejorar la calidad de las partículas de coque recubiertas con lodo se puede mejorar poniendo en contacto las partículas de coque enlodadas con la solución de tratamiento.

60

Aunque puede producirse el enlodamiento del filtro cuando se procesa un efluente procedente de cualquier proceso de coquización, y los métodos descritos en esta memoria se pueden utilizar para controlar el enlodamiento en todos los procesos de coquización, se describirá en detalle una realización para mitigar el enlodamiento del filtro en el efluente de un proceso FLEXICOKING, como caso representativo.

65

Con referencia a la figura 1, una corriente de alimentación fresca, que contiene uno o más de aceite pesado, residuo, alquitrán de hulla, aceite de esquisto, bitumen, por ejemplo, se somete a precalentamiento en un intervalo de aproximadamente 600°F a aproximadamente 700°F (315 a 370°C) y se conduce luego por el conducto 1 hasta el

## ES 2 300 487 T3

reactor 3, donde la alimentación entra en contacto con un lecho caliente de coque fluidizado obtenido por el conducto 9 desde el calentador 8. El coque caliente proporciona calor sensible y calor de vaporización a la alimentación y el calor requerido para las reacciones endotérmicas de craqueo. Los productos craqueados en estado de vapor pasan a través de separadores de ciclón situados en la parte superior del reactor para retirar las partículas de coque que se reciclan al lecho. Los vapores son enfriados luego rápidamente en el lavador de gases 4 localizado encima del reactor, donde una porción (con preferencia una porción de alto punto de ebullición) de los vapores craqueados es condensada y reciclada al reactor. Los vapores craqueados remanentes son conducidos al fraccionador del coquizador por el conducto 5. El aceite de lavado es conducido al lavador de gases por el conducto 6 a fin de proporcionar frío para el enfriamiento rápido y reducir adicionalmente la cantidad de partículas de coque arrastradas.

El coque producido por craqueo forma una especie de depósito sobre la superficie de las partículas de coque existentes en el reactor. Dicho coque se libera de materias volátiles con vapor de agua conducido al reactor por el conducto 2 y se recicla luego al calentador por el conducto 7 donde se calienta a una temperatura de aproximadamente 1100°F (593°C). El calentador sirve para transferir calor desde el gasificador 16 al reactor.

De acuerdo con ello, el coque fluye a través de la línea 13 desde el calentador al gasificador, donde el coque reacciona con el vapor de agua introducido por el conducto 17 y aire conducido por el conducto 18. Se forma un producto de gas combustible que comprende CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>. El coque puede reciclarse desde el gasificador hasta el calentador por el conducto 12. El gas combustible es conducido desde la parte superior del gasificador por el conducto 14 hasta la parte inferior del calentador para ayudar al mantenimiento de un lecho de coque fluidizado en el calentador. El gas de coque se retira del proceso por el conducto 15. El coque es retirado desde el proceso por el conducto 10.

Con referencia ahora a la figura 2, el efluente del coquizador es conducido a una primera región de separación, el fraccionador del coquizador 21, por el conducto 19. Una corriente de nafta del coquizador es separada desde la parte superior del fraccionador (temperatura desde aproximadamente 230°F (110°C) hasta aproximadamente 260°F (127°C) y se conduce a una segunda región de separación, el tambor 22, por el conducto 23. La región 22 se mantiene en equilibrio térmico aproximadamente a 110°F (43°C). La nafta del coquizador es muy reactiva, puesto que contiene altas concentraciones de dienos conjugados de peso molecular bajo, comparado con las fracciones de punto de ebullición más alto. La nafta del coquizador puede contener también estirenos e indenos.

La región de separación 22 está dividida en tres zonas. Una zona superior (A) contiene material en fase de vapor que se puede retirar por el conducto 24. Una zona intermedia (B) contiene hidrocarburo líquido que se recicla al fraccionador del coquizador 21 como reflujo. Una zona inferior (C) contiene un líquido acuoso para mantener la zona B en el nivel adecuado en la región 22, de manera que se puede retirar por el conducto 30. El exceso de material acuoso condensado se puede retirar por el conducto 26.

El aceite de lavado es separado en el fraccionador del coquizador y se recicla al coquizador por el conducto 20. El gasóleo del coquizador es separado y conducido al filtro 31 por el conducto 27. El gasóleo filtrado se retira del proceso por el conducto 28.

Se ha descubierto que el oxígeno presente en la región de separación 22 reacciona en gran medida con los dienos conjugados y los pirroles contenidos en la nafta del coquizador para formar peróxidos. Una manera de introducir oxígeno en el proceso es a través de corrientes externas por medio del conducto 25. El vapor de agua, por ejemplo, obtenido de otros procesos de petróleo, puede contener más de 100 ppm de oxígeno, basado en el peso del vapor. Algunas fuentes de vapor de refinería contienen tanto como 4500 ppm de oxígeno. La presencia de más de 3 ppm de oxígeno en el vapor conducirá a la formación de cantidades significativas, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 ppm, de peróxidos con los dienos conjugados en la nafta del coquizador que, al calentarse subsiguientemente desde 110°F (43°C) hasta 230°F (110°C) a la entrada en la parte superior del fraccionador del coquizador, inician reacciones en cadena que forman oligómeros/polímeros. De acuerdo con ello, a no ser que se excluya el oxígeno del proceso o se elimine por barrido, se formarán iniciadores de peróxidos, y los peróxidos iniciarán a su vez la formación de oligómeros en el fraccionador del coquizador.

La invención se refiere a la mejora del rendimiento en un proceso de coquización, reduciendo la frecuencia del lavado en contracorriente (es decir, incrementando la longitud del primer paso comparado con el segundo), y retirando de los filtros un coque de mayor calidad.

En una realización, la caída de presión a través del filtro es monitorizada durante los pasos primero y segundo. Inicialmente, durante el primer paso, la caída de la presión tendrá un primer valor en el intervalo de 6,9 - 35,5 kPag (1 a 5 psig). La caída de presión se incrementa durante el primer paso a medida que se acumulan lodo y coque en y sobre el filtro. Cuando la caída de la presión alcanza un segundo valor entre 103,1 y 137,9 kPag (15 y 20 psig), termina el primer paso y comienza el segundo paso. En una realización, el lavado en contracorriente se realiza hasta que se restablece la caída de la presión a un intervalo de 6,9 - 35,5 kPag (1 a 5 psig). De manera alternativa, si está funcionando una batería de dos o más filtros, se puede realizar un método de regeneración cíclica. En esta realización, el paquete de filtros a regenerar se aísla del proceso y se sustituye por el segundo paquete de filtros que se pone en funcionamiento mientras el primero es regenerado en una modalidad de lotes (o semi-continua).

## ES 2 300 487 T3

En otra realización, el segundo paso se realiza durante un tiempo suficiente para retirar el recubrimiento pegajoso y formar un coque de mejor calidad. Utilizando espectroscopia fotoelectrónica (XPS), se ha descubierto que el lodo y el coque tienen una aromaticidad superficial diferente. La aromaticidad medida del lodo en la superficie del coque oscilaba entre aproximadamente 53% y aproximadamente 55%, mientras que las partículas de coque del lecho tenían por término medio entre 75 y 95%. Este nivel más bajo de aromaticidad indica un recubrimiento de la superficie del lodo de material menos aromático. De acuerdo con ello, el segundo paso puede tener una duración suficiente para restablecer eficazmente la aromaticidad de la superficie de la partícula de coque hasta el intervalo de 75 a aproximadamente 90% por oxidación del lodo sobre la superficie o hasta que las partículas no se adhieran ya unas a otras. En otras palabras, solamente es necesario oxidar el lodo en la superficie hasta el punto de eliminar la pegajosidad. La superficie oxidada, dado que está funcionalizada por la oxidación, tendrá una aromaticidad menor que el lodo no oxidado.

La solución de tratamiento preferida para remojo en el tercer paso es peróxido de hidrógeno (30-70%). El peróxido de hidrógeno se puede utilizar en una solución acuosa, en combinación con un segundo líquido, tal como ácido acético, y mezclas de los mismos. El uso de peróxido de hidrógeno acuoso en combinación con un disolvente orgánico tal como ácido acético, facilita la humectación del lodo orgánico en la superficie del coque y de esta manera da como resultado mayores velocidades de la reacción de oxidación. Se pueden emplear soluciones de tratamiento que contienen agentes oxidantes solubles en agua, hidrocarburo o ambos. Por ejemplo, se pueden emplear, verbigracia, ácido nítrico, ácido crómico, permanganatos, óxido cérico, ácido peracético, ácido perbenzoico, y ozono.

Cuando se emplea peróxido de hidrógeno, la duración del tercer paso oscilará generalmente entre 15 minutos y 2 horas, y será más preferentemente 1 hora a una temperatura que oscila entre 50°C y 200°C, con preferencia entre 100°C y 200°C, y más preferentemente entre 100°C y 125°C.

A la conclusión de este tercer paso, la superficie oxidada del coque puede lavarse opcionalmente con yoduro de potasio acuoso, acuoso-metanólico o metanólico u otro agente reductor, por ejemplo yoduro potásico 0,3 M en metanol, para destruir los peróxidos formados en la superficie de carbono durante el lavado en contra-corriente.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar el rendimiento en un proceso de coquización, que comprende:

- (a) conducir una corriente efluente desde un proceso de coquización a una primera región de separación;
- (b) separar al menos una fracción ligera en la primera región de separación;
- (c) conducir vapor de agua y la fracción ligera a una segunda región de separación y separar una fracción de vapores y una fracción de hidrocarburos líquidos;
- (d) reciclar la fracción de hidrocarburos líquidos a la primera zona de separación;
- (e) separar en la primera región de separación un gasóleo del coquizador que tiene un punto de ebullición más alto que la fracción ligera y que contiene coque;
- (f) conducir el gasóleo del coquizador a un filtro y separar un gasóleo del coquizador que tiene un contenido reducido de coque durante un primer paso;
- (g) lavar en contracorriente el filtro para retirar los sólidos acumulados durante un segundo paso; y
- (h) remojar el filtro con una solución de tratamiento que comprende peróxido de hidrógeno para mejorar el rendimiento de gasóleo del coquizador durante un tercer paso.

2. El método de la reivindicación 1, en el que los pasos (f) y (g) se repiten continuamente en secuencia.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende, adicionalmente, alternar los pasos (f) y (g) de una manera semi-continua.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso de coquización es un proceso de coquización fluida o de coquización retardada.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, adicionalmente, monitorizar la caída de presión a través del filtro y terminar el primer paso cuando el valor de la caída de la presión se incrementa desde un primer valor en el intervalo de 6,9 - 35,5 kPag (1 psig a 5 psig), hasta un segundo valor en el intervalo de 103,4 - 137,9 kPag (15 psig a 20 psig), y realizar luego el segundo paso hasta que la caída de la presión está comprendida entre 6,9 y 35,5 kPag (entre 1 psig y 5 psig).

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, adicionalmente, determinar la aromaticidad superficial del coque, terminando el primer paso cuando la aromaticidad de la superficie varía desde 53% hasta 55%, y terminar el segundo paso cuando la aromaticidad varía desde 75% hasta 95%.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento comprende, adicionalmente, ácido acético, ácido nítrico, ácido crómico, permanganatos, óxido cérico, ácido peracético, ácido perbenzoico, y ozono.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo paso varía desde 15 minutos hasta 2 horas a una temperatura que varía de 50°C a 200°C.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, adicionalmente, (h) lavar la superficie de coque oxidada con un agente reductor para destruir los peróxidos formados sobre el coque durante el lavado en contracorriente.

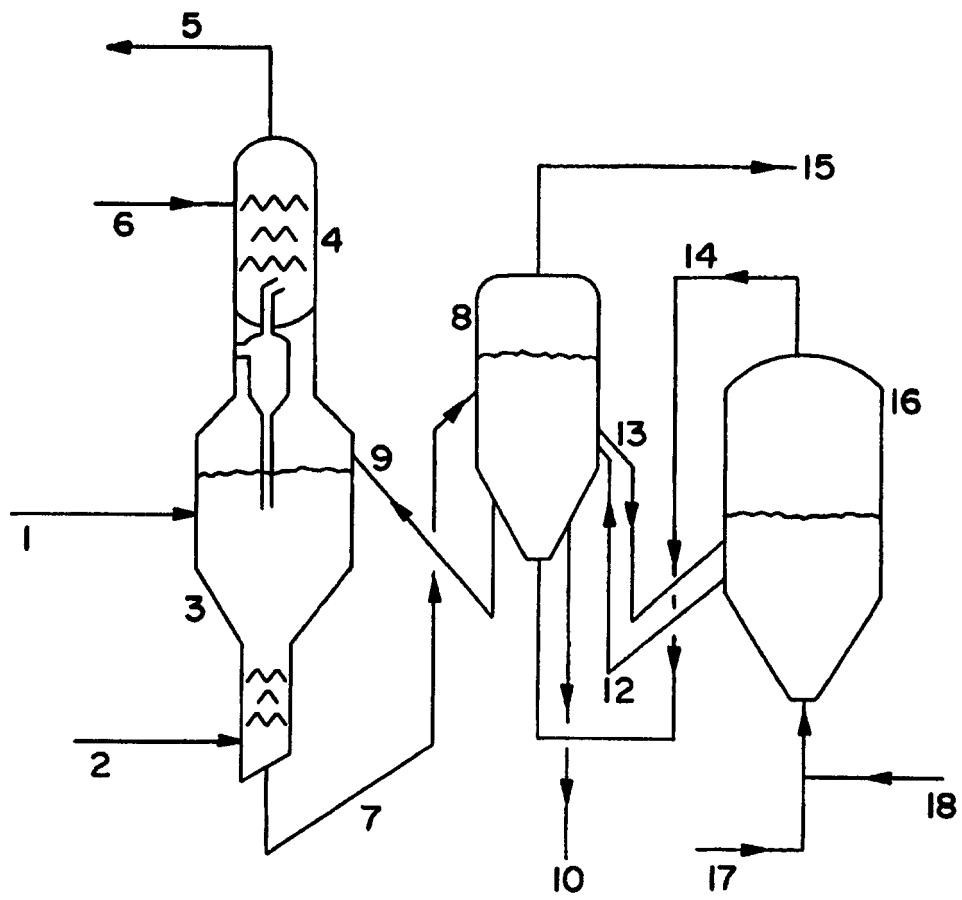


FIG. I

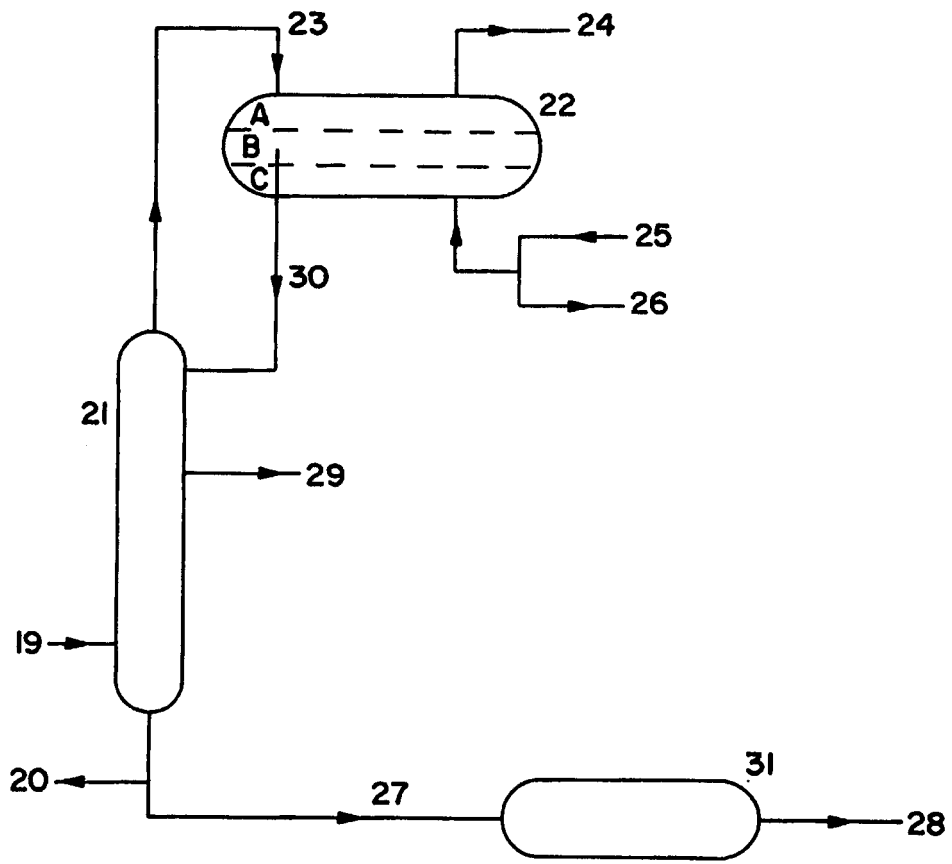


FIG. 2