



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0511023-8 B1

(22) Data do Depósito: 12/05/2005

(45) Data de Concessão: 29/03/2016
(RPI 2360)



(54) Título: PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADO

(51) Int.Cl.: C10B 55/00; C10B 57/06; C10G 9/00

(30) Prioridade Unionista: 14/05/2004 US PCT/US2004/015319, 14/05/2004 US 10/846,034

(73) Titular(es): EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

(72) Inventor(es): RAMESH VARADARAJ, MICHAEL SISKIN, LEO D. BROWN

“PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de coqueificação retardado para a fabricação de coque de fluxo substancialmente livre, preferivelmente coque granular de fluxo livre. Uma carga de alimentação do coqueificador, tal como um resíduo de vácuo, é aquecida em uma zona de aquecimento a temperaturas de coqueificação, então conduzida para uma zona de coqueificação em que os materiais voláteis são coletados pelo topo e coque é formado. Um aditivo polimérico adequado é adicionado à carga de alimentação antes de ser aquecido na zona de aquecimento, antes de ser conduzido para a zona de coqueificação, ou ambos, para melhorar a formação de coque de fluxo livre.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

A coqueificação retardada envolve a decomposição térmica de resíduo de petróleo (resíduos) para produzir gás, correntes líquidas de várias faixas de ebulição, e coque. A coqueificação retardada de resíduos a partir de óleos brutos ácidos pesados (com alto teor de enxofre) e pesados é realizado primariamente como um meio de disposição destes resíduos de baixo valor pela conversão de parte dos resíduos em produtos líquidos e gasosos mais valiosos. Embora se pense que coque resultante seja geralmente um subproduto de baixo valor, ele pode ter algum valor, dependendo de seu grau, como um combustível (coque do tipo combustível), dos eletrodos para a fabricação de alumínio (coque do tipo anodo), etc.

No processo de coqueificação retardado, a carga de alimentação é rapidamente aquecida em um aquecedor queimado ou forno tubular. A carga de alimentação aquecida é então passada para um tambor de coqueificação, que é mantido em condições sob as quais a coqueificação ocorre, geralmente em temperaturas acima de 400°C sob pressões super-atmosféricas. A alimentação de resíduo aquecido no tambor coqueificador

também forma componentes voláteis que são removidos pelo topo e passados para um fracionador, deixando coque para trás. Quando o tambor coqueificador estiver cheio de coque, a alimentação aquecida é colocada em um outro tambor e vapores de hidrocarboneto são purgados do tambor com vapor. O tambor é então resfriado bruscamente com água para diminuir a temperatura para menos que 149°C após o que a água é drenada. Quando as etapas de resfriamento e drenagem estiverem completas, o tambor é aberto e o coque é removido após a perfuração e/ou corte usando-se jatos de água com alta velocidade.

Um furo é tipicamente feito através do centro do leito de coque usando jatos de água com alta pressão localizados em uma ferramenta de perfuração. Os bocais orientados horizontalmente na cabeça de uma ferramenta de corte então corta o coque do tambor. A etapa de remoção de coque se adiciona consideravelmente ao tempo de produção de todo o processo. Assim, seria desejável ser capaz de se produzir um coque de fluxo livre, em um tambor coqueificador, que não requereria a despesa e o tempo associados com a remoção de coque convencional.

Mesmo quando o tambor coqueificador pareça estar completamente resfriado, algumas áreas do tambor podem ainda não estar completamente frias. Este fenômeno, às vezes referido como "tambor quente", pode ser o resultado de uma combinação de diferentes morfologias de coque que estão presentes no tambor, que pode conter uma combinação de mais que um tipo de produto de coque sólido, i.e., coque em agulha, coque em esponja ou coque granular. Como o coque granular não aglomerado pode resfriar mais rapidamente que outras morfologias de coque, tais como massas de coque granular grandes ou coque em esponja, seria desejável se produzir predominantemente um coque com fluxo predominantemente substancialmente livre, preferivelmente coque granular, em um coqueificador retardado, de forma a evitar ou minimizar tambores quentes.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em uma forma de realização, é provido um processo de coqueificação retardado compreendendo:

5 (a) aquecer um resíduo de petróleo em uma primeira zona de aquecimento, até uma temperatura abaixo das temperaturas de coqueificação, mas até uma temperatura em que o resíduo é um líquido bombeável;

(b) conduzir o dito resíduo aquecido para uma segunda zona de aquecimento, em que ele é aquecido até temperaturas de coqueificação;

10 (c) conduzir o dito resíduo aquecido da dita segunda zona de aquecimento para uma zona de coqueificação, em que os produtos de vapor são coletados pelo topo e um produto de coque sólido é formado;

(d) introduzir no dito resíduo pelo menos um aditivo polimérico que é eficaz para a formação de coque de fluxo substancialmente livre, em que o dito aditivo polimérico é introduzido no dito resíduo em um
15 ponto a montante da segunda zona de aquecimento, entre a dita segunda zona de aquecimento e a dita zona de coqueificação, ou ambas.

Em uma forma de realização preferida, a zona de coqueificação está em um tambor coqueificador retardado, e um produto de coque granular fluxo substancialmente livre é formado.

20 Em outra forma de realização, é provido um processo de coqueificação retardado compreendendo:

(a) contatar um resíduo de vácuo com uma quantidade eficaz de pelo menos um aditivo polimérico em uma temperatura de 70 a 370°C por um tempo suficiente para dispersar o aditivo substancialmente uniformemente
25 na alimentação;

(b) aquecer o resíduo de vácuo contatado até uma temperatura eficaz para a coqueificação da alimentação;

(c) carregar o dito resíduo de vácuo aquecido em uma zona de coqueificação em uma pressão de 103,42 a 551,58 kPa por um tempo eficaz

para permitir que um leito de coque quente se forme, e pelo menos uma porção do qual seja de fluxo livre; e

(d) resfriar bruscamente pelo menos uma porção do leito de coque quente com água.

5 Em outra forma de realização, o aditivo polimérico é selecionado do grupo que consiste de polioxietileno, polioxipropileno, copolímero de polioxietileno-polioxipropileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxietileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxipropileno, álcool tetra alcoxilado de etileno
10 diamina de álcool de polioxietileno-polioxipropileno e misturas destes. O aditivo polimérico vai preferivelmente ter uma faixa de peso molecular de 1.000 a 30.000, mais preferivelmente de 1.000 a 10.000. Os co-polímeros são preferivelmente copolímeros em bloco. Exemplos ilustrativos dos polímeros são dados nas Figuras 1 e 2.

15 Em outra forma de realização, um produto de coque granular de fluxo substancialmente livre é formado e removido da zona de coqueificação. A zona de coqueificação é preferivelmente um tambor coqueificador retardado. O aditivo pode ser incorporado e combinado com a alimentação ou antes da alimentação ser introduzida na zona de aquecimento,
20 que é um forno coqueificador, ou pode ser introduzida na alimentação entre o forno coqueificador e o tambor coqueificador. Está também dentro do escopo da presente invenção que o aditivo seja introduzido na alimentação em ambas as localizações. O mesmo aditivo, ou aditivos, pode(m) ser adicionado(s) independentemente em cada localização ou um aditivo ou aditivos diferentes
25 pode(m) ser adicionado(s) em cada localização.

O uso do termo "combinar" e "contatar" tem o significado em sentido amplo, i.e., que em alguns casos as mudanças físicas e/ou químicas no aditivo e/ou na alimentação podem ocorrer no aditivo, na alimentação, ou em ambos quando o aditivo está presente na alimentação. Em outras palavras, a

presente invenção não está restrita aos casos onde o aditivo e/ou a alimentação não se submetem a nenhuma mudança química e/ou física ou no curso do contato e/ou da combinação. Uma "quantidade eficaz" de aditivo é a quantidade de aditivo(s) que, quando contatado(s) com a alimentação, resultaria na formação de coque de fluxo livre na zona de coqueificação, preferivelmente coque granular de fluxo substancialmente livre. Uma quantidade eficaz tipicamente varia de 100 a 100.000 ppm (com base no peso total da alimentação. Naturalmente, a quantidade usada vai depender da espécie de aditivo particular usada e de sua forma química e física. A quantidade eficaz vai tipicamente ser menor para espécies de aditivos em uma forma física ou química que levam a uma melhor dispersão na alimentação do que para espécies de aditivos que têm mais difícil dispersão. Assim, os aditivos que são pelo menos parcialmente solúveis em orgânicos, mais preferivelmente na alimentação de resíduo, são mais preferidos.

A dispersão uniforme do aditivo na alimentação do resíduo é desejável para evitar áreas heterogêneas de formação de morfologia de coque. Isto é, alguém não quer localizações no tambor de coque onde o coque é de fluxo substancialmente livre e outras áreas onde o coque é de fluxo substancialmente não-livre. A dispersão do aditivo é realizada por qualquer técnica adequada, preferivelmente pela introdução de uma corrente lateral do aditivo na corrente de alimentação na localização desejada. O aditivo pode ser adicionado pela solubilização do aditivo na alimentação de resíduo. A redução da viscosidade do resíduo antes da mistura no aditivo, e.g., por aquecimento, adição de solvente, etc. vai facilitar a solubilização do aditivo na alimentação de resíduo. A mistura de alta energia ou o uso de dispositivos de mistura estáticos pode ser empregada(o) para auxiliar na dispersão do aditivo, especialmente aditivos que têm solubilidade relativamente baixa na corrente de alimentação.

Preferivelmente, todo ou substancialmente todo o coque

formado no processo da presente invenção é coque de fluxo substancialmente livre, mais preferivelmente, coque granular de fluxo substancialmente livre. Também é preferido que pelo menos uma porção de espécies voláteis presentes no tambor coqueificador durante e após a coqueificação seja separada e conduzida para longe do processo, preferivelmente no topo do tambor coqueificador.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 é uma micrografia óptica que mostra o resíduo do exemplo em que nenhum aditivo foi usado.

A figura 2 é uma micrografia óptica que mostra o resíduo do exemplo em que o aditivo de polioxietileno-polioxipropileno (Pluronic) foi usado.

A figura 3 é uma micrografia óptica que mostra o resíduo do exemplo em que o aditivo éster tetra acético de etileno diamina de álcool de polioxietileno (Tetronic) foi usado.

Todas as fotomicrografias nestas Figuras usaram micrografia óptica com luz polarizada cruzada, com uma área de visão de 170 por 136 micrometros.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

As cargas de alimentação de resíduo de vácuo de petróleo ("resíduo") são adequadas para coqueificação retardada. Tais resíduos de petróleo são freqüentemente obtidos após a remoção de destilados das cargas de alimentação brutas sob vácuo e são caracterizados como sendo compostos de componentes de grande tamanho e peso molecular, geralmente contendo: (a) asfaltenos e outras estruturas aromáticas de alto peso molecular que inibiriam a taxa de hidrotratamento/hidrocraqueamento e causam a desativação do catalisador; (b) contaminantes do metal ocorrendo naturalmente no produto bruto ou resultando de tratamento anterior do produto bruto, os quais contaminantes tenderiam a desativar os catalisadores

de hidrotratamento/hidrocraqueamento e interferir na regeneração do catalisador; e (c) um teor relativamente alto de compostos de enxofre e nitrogênio que fazem surgir quantidades indesejáveis de SO_2 , SO_3 , e NO_x na combustão do resíduo de petróleo. Os compostos de nitrogênio presentes no
5 resíduo também têm uma tendência a desativar os catalisadores de craqueamento catalítico.

Em uma forma de realização, as cargas de alimentação de resíduo incluem, mas não estão limitadas a, resíduos da destilação atmosférica e a vácuo de produtos brutos de petróleo ou da destilação atmosférica ou a
10 vácuo de óleos pesados, resíduos redutores de viscosidade, líquidos de carvão, óleos de xisto, alcatrão de unidades de remoção de asfalto ou combinações destes materiais. Os betumes pesados cobertos com vácuo ou atmosféricos também podem ser incluídos. Tipicamente, tais cargas de alimentação são materiais de hidrocarboneto com alto ponto de ebulição tendo um ponto de
15 ebulição inicial nominal de 538°C ou maior, uma densidade API de 20° ou menos, e um teor de Resíduo de Carbono de Conradson de 0 a 40 por cento em peso.

As alimentações de resíduo são tipicamente submetidas a coqueificação retardada. Geralmente, em coqueificação retardada, uma fração
20 de resíduo, tal como uma carga de alimentação de resíduo de petróleo é bombeada para um aquecedor em uma pressão de 344,74 a 3792,12 kPa, onde ela é aquecida até uma temperatura de 480 a 520°C . Ela é então descarregada em uma zona de coqueificação, tipicamente um tambor coqueificador isolado orientado verticalmente através de uma entrada na base do tambor. A pressão
25 no tambor é usualmente relativamente baixa, tal como de 103,42 a 551,58 kPa para permitir que voláteis sejam removidos pelo topo. As temperaturas de operação típicas do tambor vão estar entre 410 e 475°C . A carga de alimentação quente quebra termicamente durante um período de tempo (o "tempo de coqueificação") no tambor coqueificador, liberando voláteis

compostos primariamente de produtos de hidrocarboneto, que continuamente sobem através da massa de coque (leito) e são coletados no topo. Os produtos voláteis são enviados para um fracionador do coqueificador para destilação e recuperação de gases do coqueificador, nafta, gasóleo leve, e frações de gasóleo pesado. Em uma forma de realização, uma porção do gasóleo pesado do coqueificador presente na corrente de produto introduzida no fracionador de coqueificador pode ser capturada para reciclo e combinada com alimentação fresca (componente de alimentação do coqueificador), desta forma formando o aquecedor do coqueificador ou carga do forno do coqueificador. Em adição aos produtos voláteis, o coqueificação retardada também forma um produto de coque sólido.

Há geralmente três tipos diferentes de produtos de coqueificador retardado sólidos que têm diferentes valores, aparências e propriedades, i.e., coque em agulha, coque em esponja, e coque granular. O coque em agulha é o de maior qualidade dentre as três variedades. O coque em agulha, em outro tratamento térmico, tem alta condutividade elétrica (e um baixo coeficiente de expansão térmica) e é usado na produção de aço de arco elétrico. Ele tem um teor relativamente baixo de enxofre e metais, e é freqüentemente produzido a partir de algumas das cargas de alimentação do coqueificador de maior qualidade que incluem cargas de alimentação mais aromáticas, tais como pasta e óleos de decantação de craqueadores catalíticos e alcatrões de craqueamento térmico. Tipicamente, ele não é formado por coqueificação retardada de alimentações de resíduo.

O coque em esponja, um coque de menor qualidade, é mais freqüentemente formado em refinarias. As cargas de alimentação do coqueificador de refinaria de baixa qualidade tendo quantidades significativas de asfaltenos, heteroátomos e metais produzem este coque de menor qualidade. Se o teor de enxofre e metais for muito baixo, o coque em esponja pode ser usado para a fabricação de eletrodos para a indústria de alumínio. Se

o teor de enxofre e metais for muito alto, então o coque pode ser usado como combustível. O nome "coque em esponja" vem de sua aparência semelhante a uma esponja porosa. Os processos de coqueificação retardados convencionais, usando a carga de alimentação de resíduo de vácuo preferida da presente
5 invenção, vão tipicamente produzir coque em esponja, que é produzido como uma massa aglomerada que precisa de um processo de remoção extensivo incluindo a tecnologia de perfuração e jato de água. Como discutido, isto complica consideravelmente o processo pelo aumento do tempo de ciclo.

O coque granular é considerado o coque de menor qualidade.

10 O termo "coque granular" vem de sua forma que é similar àquela de esferas de tamanho BB (0,16 a 0,95 cm). O coque granular, como os outros tipos de coque, tem a tendência de se aglomerar, especialmente em mistura com coque em esponja, em maiores massas, às vezes, maiores que 30,48 cm de diâmetro. Isto pode causar problemas de processamento e no equipamento da refinaria.
15 O coque granular é usualmente feito de alimentações com alto teor de asfalteno de resina de qualidade inferior e faz uma boa fonte de combustível com alto teor de enxofre, particularmente para uso em fornos de cimento e na fabricação de aço. Há também outro coque, que é referido como "coque de transição" e refere-se a um coque que tem uma morfologia entre aquela de
20 coque em esponja e coque granular ou composto de uma mistura de coque granular ligado a coque em esponja. Por exemplo, coque que tem uma aparência física semelhante a uma esponja, com evidência de pequenas esferas que começam a se formar como formas discretas.

Foi verificado que coque granular de fluxo substancialmente
25 livre pode ser produzido de acordo com a presente invenção por tratamento da carga de alimentação de resíduo com um ou mais aditivos poliméricos. Os aditivos são aqueles que melhoram a produção de coque granular durante o coqueificação retardada. A alimentação de resíduo é submetida a tratamento com um ou mais aditivos, em temperaturas eficazes, i.e., em temperaturas que

vão encorajar a dispersão dos aditivos na carga de alimentação. Tais temperaturas vão tipicamente ser de 70 a 500°C, preferivelmente de 150 a 370°C, mais preferivelmente, de 185 a 350°C.

Os exemplos não-limitantes de aditivos poliméricos da presente invenção incluem aqueles do grupo que consiste de polioxietileno, polioxipropileno, copolímero de polioxietileno-polioxipropileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxietileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxipropileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxietileno-polioxipropileno e misturas destes.

O aditivo polimérico vai ser usado em uma quantidade eficaz. Isto é, pelo menos naquela quantidade que vai resultar em um grau desejado de coque de fluxo livre. Esta quantidade vai tipicamente ser de 300 a 5000 ppmp, preferivelmente de 300 a 3000 ppmp, e mais preferivelmente de 300 a 2000 ppmp, com base no peso da alimentação de óleo pesado.

Está dentro do escopo da presente invenção que um segundo tipo de aditivo pode ser usado em combinação com o aditivo polimérico. O segundo tipo de aditivo vai ser um aditivo contendo metais, que pode ser usado na forma sólida ou líquida, com a forma líquida sendo preferida. Exemplos não-limitantes de aditivos contendo metais que podem ser usados na prática da presente invenção incluem hidróxidos de metal, naftenatos e/ou carboxilatos, acetilacetatonatos de metal, ácidos de Lewis, um sulfeto de metal, acetato de metal, carbonato de metal, sólidos contendo metal com grande área de superfície, óxidos inorgânicos e sais de óxidos. Os metais preferidos dos hidróxidos são os metais alcalinos e alcalinos terrosos, mais preferivelmente, potássio e sódio. Os sais que são básicos são preferidos. Se um aditivo contendo metais for usado em combinação com o aditivo polimérico, a quantidade total de ambos os aditivos não vai exceder a quantidade máxima dada para o aditivo polimérico, que é até 5000 ppmp.

É preferido que a fração de 482,22 a 560°C de material de ponto de ebulição equivalente atmosférico (AEBP) seja mantida abaixo de 10% em peso, que vai empurrar a morfologia do coque de volta para uma menos ligada e menos auto-suportável.

5 A secagem rápida/coqueificação/rompimento da mesofase de líquido inicialmente formada(o) resulta na formação de esferas líquidas que formam coque granular. A secagem vagarosa de mesofase permite que a mesofase inicialmente líquida se espalhe e coqueifique no local e resulte na formação de uma rede estendida de coque em esponja. As taxas de secagem
10 intermediárias produzem coque de transição que é uma mistura de coques de esponja e granular com o coque granular intumescido o coque em esponja. Esta última situação pode levar a erupções no coque, ou "tambores quentes", quando o tambor de coque de um coqueificador retardado é cortado/perfurado porque o coque em esponja forma uma vedação intumescendo o coque
15 granular e vapor superaquecido. Quando a perfuração atinge tal vedação, ela refere-se ao vapor e ao coque granular BBs. É altamente desejável se ser capaz de produzir coque granular ou de esponja em uma maneira controlada e para evitar a formação de coque de transição. O refinador pode cortar o coque em esponja ou drenar o coque granular sem a necessidade de perfuração. A
20 adição do aditivo polimérico da presente invenção permite a coqueificação em maior temperatura porque ele diminui as reações de reticulação térmicas entre as camadas de mesofase, permitindo uma secagem de coque mais rápida e a formação de esferas de coque granular. Em adição a maiores temperaturas, a operação do tambor de coque em pressões menores, e.g., 103,42 vis 310,26
25 kPa), permite que produtos de craqueamento voláteis escapem e minimizem seu tempo de residência como líquido na mesofase. Os aditivos de poliéter são também eficazes no rompimento da formação e da reticulação de mesofase de óleo pesado porque eles se decompõem em uma taxa mais vagarosa no tambor de coque (tipicamente a 425°C) do que a taxa de secagem

do coque.

As condições precisas em que a carga de alimentação de resíduo é tratada com o aditivo são dependentes da alimentação e do aditivo. Isto é, as condições em que a alimentação é tratada com o aditivo são dependentes da composição e das propriedades da alimentação a ser coqueificada e do aditivo usado. Estas condições podem ser determinadas convencionalmente. Por exemplo, vários testes foram feitos com uma alimentação particular contendo um aditivo em tempos e temperaturas diferentes pela coqueificação em um reator em escala de bancada, tal como Unidade de Teste de Resíduo de Microcarbono - Microcarbon Residue Test Unit (MCRTU). O coque resultante é então analisado pelo uso de microscopia de luz polarizada cruzada óptica como mostrado aqui. A morfologia do coque preferida (i.e., aquela que vai produzir coque de fluxo substancialmente livre) é uma microestrutura de coque de micro-domínios discretos tendo um tamanho médio de 0,5 a 10 μm , preferivelmente de 1 a 5 μm , de alguma forma semelhante ao mosaico mostrado nas Figuras 2 e 3. A microestrutura de coque que representa coque que é coque granular de fluxo não-livre na Figura 1, mostrando uma microestrutura de coque que é composta substancialmente de domínios de fluxo não-discretos ou substancialmente grandes de até 60 μm ou maior em tamanho, tipicamente de 10 a 60 μm .

Os auxiliares de processamento de coque convencionais, incluindo um agente anti-espumação, podem ser empregados no processo da presente invenção. Embora o coque granular tenha sido produzido por métodos convencionais, ele é tipicamente aglomerado em tal grau que a tecnologia de jato de água seja ainda necessária para sua remoção.

Em uma forma de realização da presente invenção, a carga de alimentação de resíduo é primeiro tratada com o aditivo polimérico da presente invenção que encoraja a formação de coque de fluxo substancialmente livre. Mantendo-se o tambor coqueificador em pressões

relativamente baixas, a maioria dos voláteis expandidos pode ser coletada pelo topo, o que evita aglomeração indesejável do coque granular resultante. A relação de alimentação combinada ("CFR") é a relação volumétrica da carga do forno (alimentação fresca mais óleo de reciclo) para alimentação fresca para a operação de coqueificador retardada contínua. As operações de coqueificação retardadas tipicamente empregam os reciclos de 5% em vol a 25% em vol (CFRs de 1,05 a 1,25). Em alguns exemplos, há 0 reciclo e, às vezes, em aplicações especiais, reciclos de até 200%. CFRs devem ser baixas para ajudar na formação de coque granular de fluxo livre, e, preferivelmente, nenhum reciclo deve ser usado.

Tipicamente, os aditivos são conduzidos para o processo de coqueificação em um modo contínuo. Se necessário, o aditivo pode ser dissolvido ou transformado em pasta em um fluido de transferência apropriado, que vai tipicamente ser um solvente que é compatível com o resíduo e em que o aditivo é substancialmente solúvel. A mistura de fluido ou pasta é então bombeada no processo de coqueificação em uma taxa para alcançar a concentração desejada de aditivos na alimentação. O ponto de introdução do aditivo pode ser, por exemplo, na descarga das bombas de carga de alimentação do forno, ou próximo à saída da linha de transferência do coqueificador. Pode haver um par de vasos de mistura operados em um modo tal que haja introdução contínua dos aditivos no processo de coqueificação.

A taxa de introdução de aditivos pode ser ajustada de acordo com a natureza da alimentação de resíduo ao coqueificador. As alimentações que estão no limiar de produção de coque granular podem requerer menos aditivo do que aquelas que estão longe do limiar.

Para os aditivos de difícil dissolução ou dispersão em alimentações de resíduo, os aditivos são transferidos para o vaso de mistura/transformação em pasta e misturados com um meio de pasta que é

compatível com a alimentação. Os exemplos não-limitantes de meios de pasta adequados incluem gásóleo pesado do coqueificador, água, etc. Energia pode ser fornecida no vaso, e.g., através de um misturador para dispersar o aditivo.

Para os aditivos que podem ser mais prontamente dissolvidos ou dispersados em alimentações de resíduo, os aditivos são transferidos para o vaso de mistura e misturados com um meio de transferência de fluido que é compatível com a alimentação. Os exemplos não-limitantes de meios de transferência de fluido adequados incluem resíduo quente (temp. entre 150 a 300°C), gásóleo pesado do coqueificador, óleo de ciclo leve, reformado pesado, e misturas destes. Óleo de pasta de Cat (CSO) pode também ser usado, sob algumas condições ele pode inibir a capacidade do aditivo para produzir coque granular solto. A energia pode ser fornecida no vaso, e.g., através de um misturador, para dispersar o aditivo no meio de transferência de fluido.

A presente invenção vai ser melhor entendida por referência aos seguintes exemplos não-limitantes que são apresentados para propósitos ilustrativos.

EXEMPLOS

Os polímeros Tetronic e Pluronic disponibilizados pela BASF Corporation foram usados para ilustrar a presente invenção. Estes compostos poliméricos eram co-polímeros de óxido de etileno e óxido de propileno. O peso molecular médio para cada aditivo de polímero foi 1.500.

Os compostos de aditivo polimérico mostrados abaixo foram usados neste exemplo. Estes compostos poliméricos são co-polímeros de óxido de etileno e óxido de propileno e são comercialmente disponibilizados. O aditivo para a esquerda é um co-polímero Tetronic e o da direita é um co-polímero Pluronic disponibilizado pela BASF Corporation. O peso molecular médio para cada aditivo polimérico foi 1.500.

2 g de Produtos de Fundo da Torre de Vácuo da Refinaria

Baton Rouge foram carregados em uma Unidade de Teste do Reactor Microcarbon (MCR). O resíduo foi aquecido até 400°C e mantido a 400°C por 2 horas e o resíduo foi analisado gravimetricamente. O resíduo foi também testado com a adição de 3.000 ppmp dos dois aditivos poliméricos. O
 5 exame microscópico óptico de luz polarizada dos resíduos foi conduzido. A tabela abaixo mostra os resultados.

TABELA 1

Aditivo	Resíduo (g)	Aditivo, mg	Aditivo (ppmp)	T.A. a 400°C e mantida por 4 h
Nenhum	4,52	-----	-----	27,38
Pluronic F-108	4,20	12,80	3048	26,90
Tetronic 1508	4,63	13,90	3002	27,39

Os resultados de microscopia são mostrados em fotomicrografias das Figuras 1, 2 e 3, que demonstram o efeito dos aditivos poliméricos da presente invenção. A Figura 1 mostra os resultados de nenhum
 10 aditivo e muitas esferas brilhantes podem ser observadas, o que indica a presença de uma quantidade substancial de coque anisotrópico. A Figura 2 representa o teste feito usando o polioxietileno-polioxipropileno (Pluronic), onde é observado que poucas microesferas estão presentes, quando
 15 comparado à Figura 1, indicando, assim, a supressão de coque anisotrópico. A Figura 3 representa o teste feito usando álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxietileno-polioxipropileno (Tetronic), em que é observado que uma fase isotrópica está presente, indicando que a formação de coque anisotrópico foi substancialmente completamente suprimida. Assim, os
 20 aditivos poliméricos da presente invenção suprimem coque anisotrópico que pode alterar a morfologia do coque.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de coqueificação retardado, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) aquecer uma alimentação de resíduo de petróleo em uma primeira zona de aquecimento, até uma temperatura abaixo das temperaturas de coqueificação, mas até uma temperatura em que o resíduo é um líquido bombeável;

(b) conduzir o dito resíduo aquecido para uma segunda zona de aquecimento, em que ele é aquecido até temperaturas de coqueificação;

(c) conduzir o dito resíduo aquecido da dita segunda zona de aquecimento para uma zona de coqueificação, em que os produtos de vapor são coletados pelo topo e um produto de coque granular de fluxo substancialmente livre é formado; e

(d) introduzir no dito resíduo de 300 a 3000 ppm de pelo menos um aditivo polimérico selecionado dentre polioxietileno, polioxipropileno, copolímero de polioxietileno-polioxipropileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxietileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxipropileno, álcool tetra alcoxilado de etileno diamina de álcool de polioxietileno-polioxipropileno e misturas dos mesmos e tendo um peso molecular de 1.000 a 30.000, em uma quantidade que é eficaz para a formação de coque granular de fluxo substancialmente livre, em que o dito aditivo polimérico é introduzido no dito resíduo em um ponto a montante da segunda zona de aquecimento, entre a dita segunda zona de aquecimento e a zona de coqueificação, ou ambas.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a alimentação de resíduo de petróleo é resíduo de vácuo.

3. Processo de coqueificação retardado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) contatar a alimentação de resíduo de vácuo com uma quantidade eficaz do aditivo polimérico em uma temperatura de 70 a 370°C por um tempo suficiente para dispersar o aditivo uniformemente na alimentação;

5 (b) aquecer o resíduo até uma temperatura eficaz para a coqueificação da alimentação;

(c) carregar o dito resíduo de vácuo aquecido em uma zona de coqueificação em uma pressão de 103,42 a 551,58 kPa por um tempo de coqueificação para permitir que um leito de coque quente se forme, pelo
10 menos uma porção do qual é coque granular de fluxo livre; e

(d) resfriar bruscamente pelo menos uma porção do leito de coque quente com água.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do aditivo é
15 solúvel na carga de alimentação.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a quantidade eficaz do aditivo é de 300 a 2.000 ppmp.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
20 precedentes, caracterizado pelo fato de que uma quantidade eficaz de um segundo aditivo é também usada, o qual segundo aditivo é um aditivo contendo metais selecionado de um ou mais dentre naftenato de metal, acetilacetato de metal, um ácido de Lewis, um material contendo metal com grande área de superfície, um óxido inorgânico, e sais de óxidos
25 inorgânicos.

7. Processo de acordo a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o segundo aditivo é um ou mais dentre KOH; NaOH, carboxilatos, e acetilacetatos.

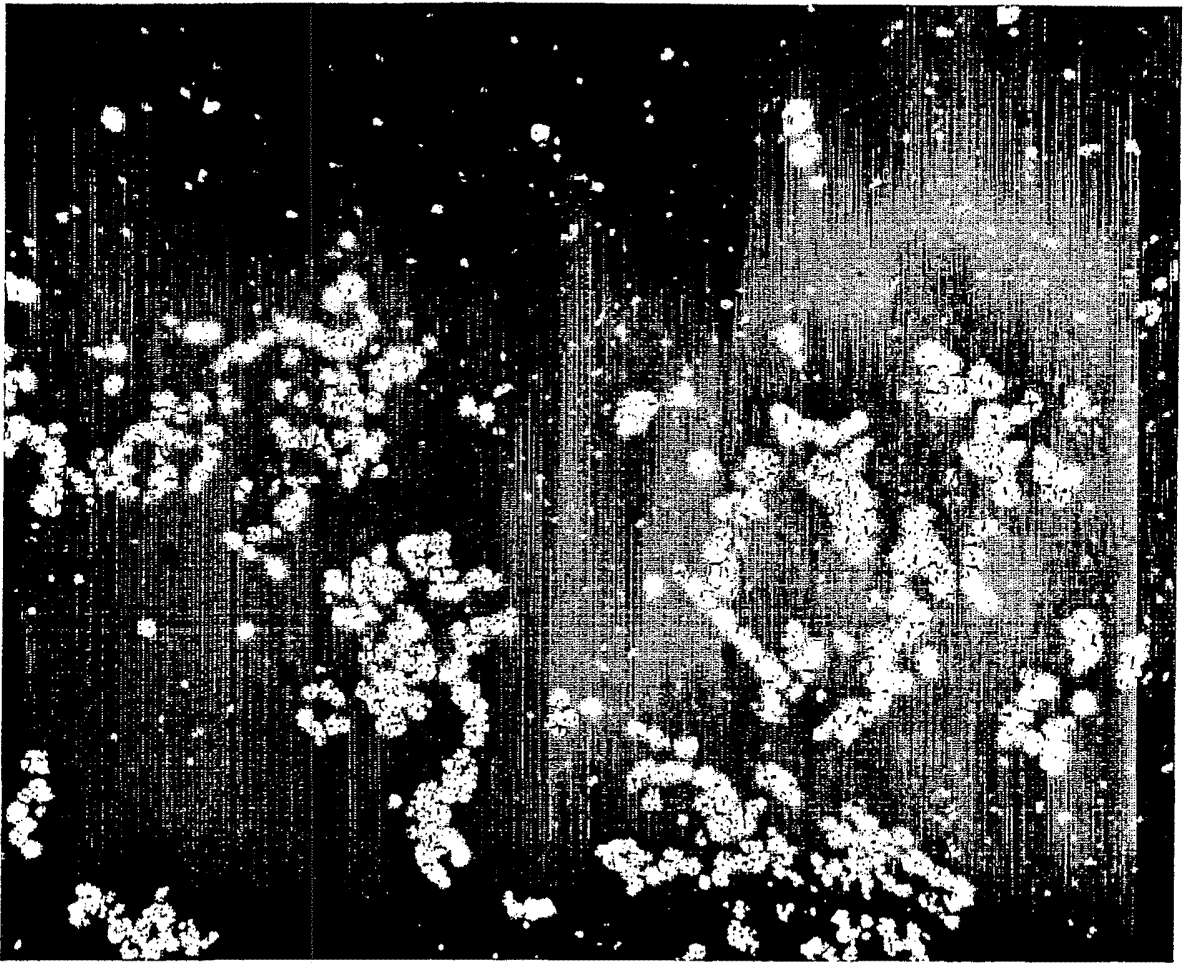


FIGURA 1

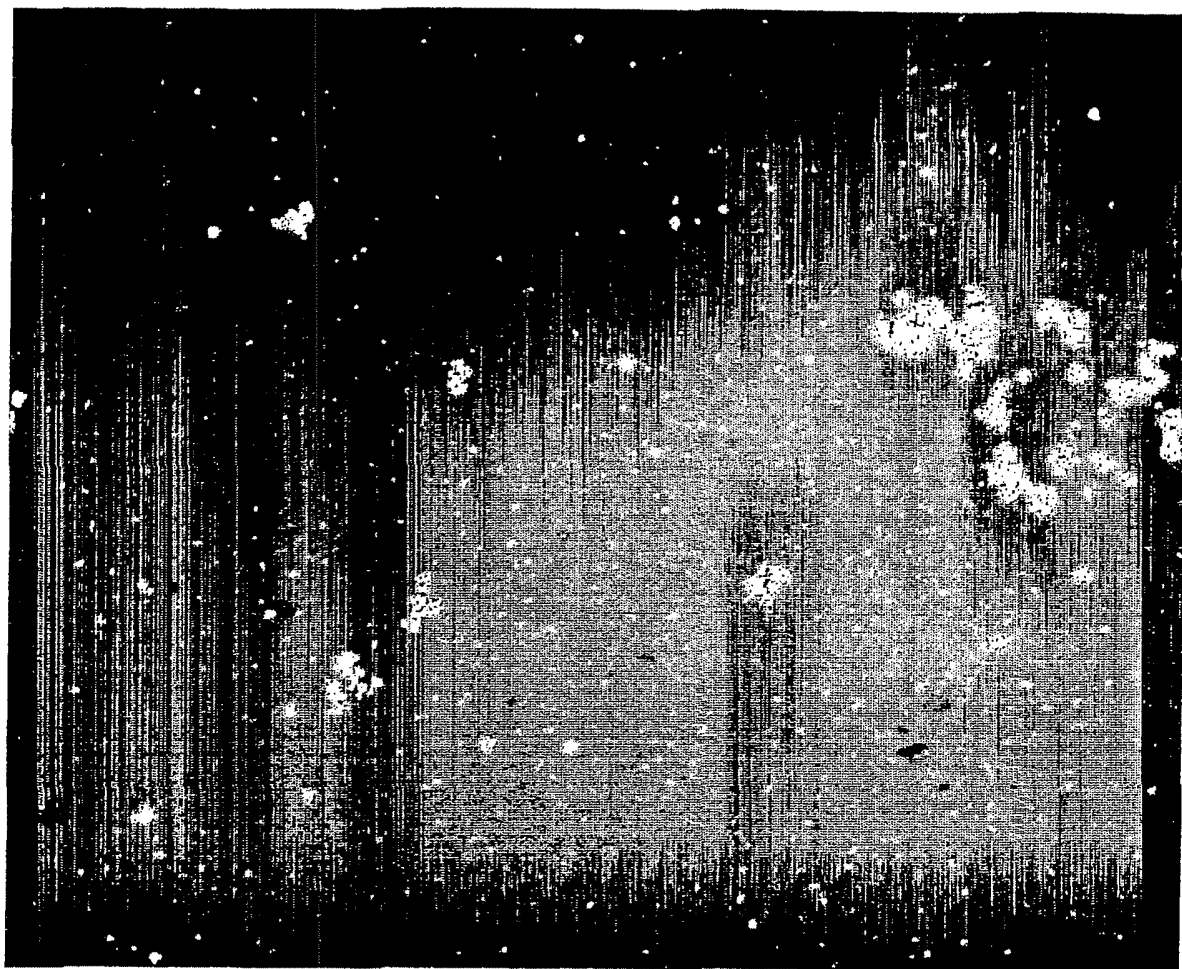


FIGURA 2

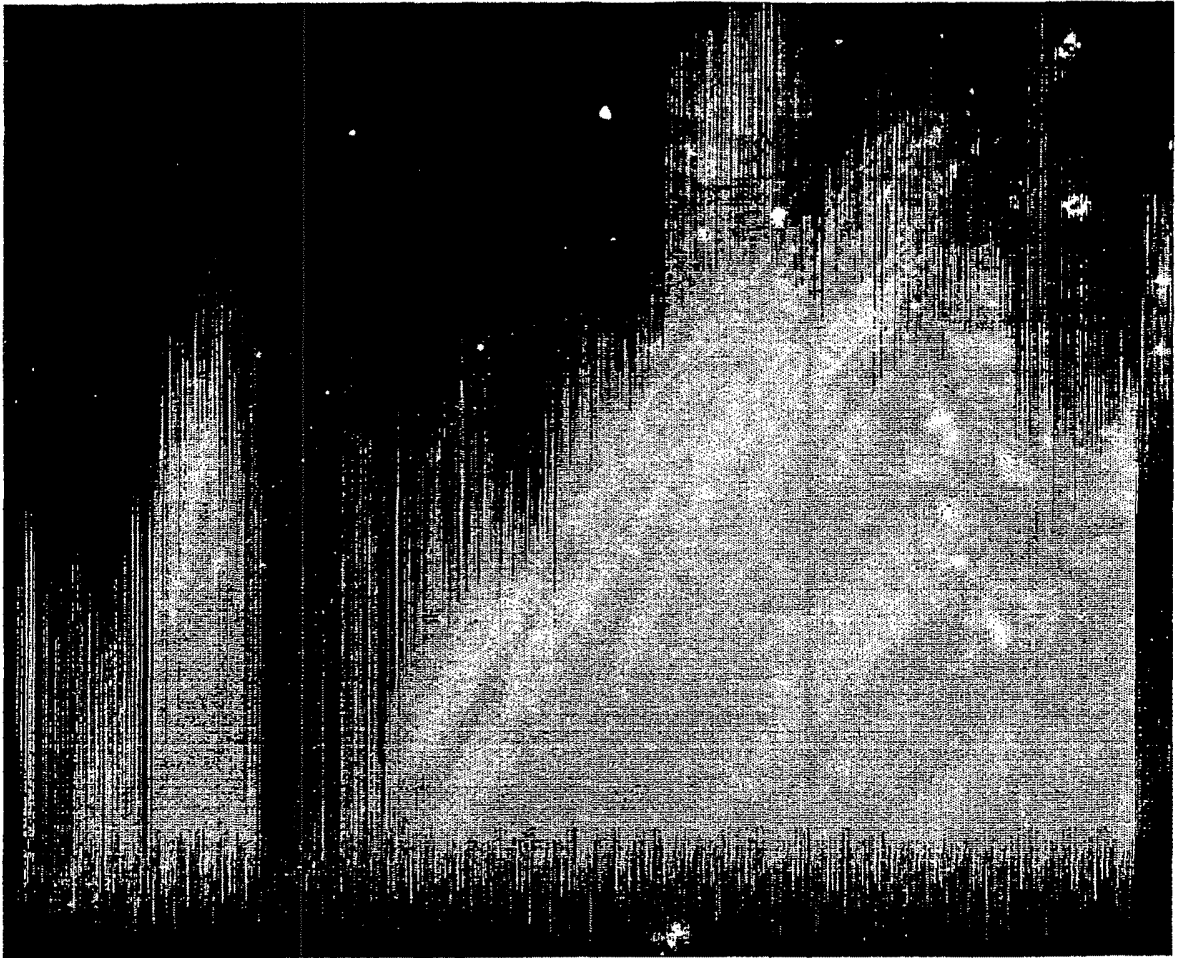


FIGURA 3

RESUMO

“PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADO”

A invenção refere-se a um processo de coqueificação retardado para fazer coque de fluxo substancialmente livre, preferivelmente coque granular. Uma carga de alimentação do coqueificador, tal como um resíduo de vácuo, é aquecida em uma zona de aquecimento até temperaturas de coqueificação, então conduzida para uma zona de coqueificação, em que os voláteis são coletados pelo topo e coque é formado. Pelo menos um aditivo polimérico é adicionado à carga de alimentação antes dela ser aquecida na zona de aquecimento, antes de ser conduzida para a zona de coqueificação, ou ambos.