



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 309 346**

(51) Int. Cl.:
B01D 47/02 (2006.01)
C01B 9/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03761161 .3**
(96) Fecha de presentación : **19.06.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1513601**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

(54) Título: **Composición y método para reducir los contaminantes persistentes, bio-acumulativos y tóxicos en procesos de carbocloración.**

(30) Prioridad: **20.06.2002 US 319329 P**
30.05.2003 US 448692

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

(73) Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company**
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

(72) Inventor/es: **Taylor, Stephen, W. y**
Dunson, James, B., Jr.

(74) Agente: **Torner Lasalle, Nuria**

ES 2 309 346 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

Composición y método para reducir los contaminantes persistentes, Bio-acumulativos y tóxicos en procesos de carbocloración.

Antecedentes de la invención

Para el control de las emisiones de polvo fugitivo, los calcinadores de coque de petróleo usan una variedad de agentes supresores de polvo derivados del petróleo. Estos agentes son comúnmente seleccionados de entre los de una amplia gama de fracciones de destilación de la elaboración del petróleo crudo. Los agentes pueden ser seleccionados de entre los que van desde los fondos de torre de vacío y pasando por el asfalto y los aceites lubricantes hasta la cera de parafina, y estos agentes pueden ser posiblemente mezclas hechas a base de varias combinaciones de cortes de destilado.

La elección de agente supresor de polvo sobre coque de petróleo no ha venido siendo una preocupación para los fabricantes que utilizan la carbocloración más allá quizá del contenido de hidrógeno del agente y de la carga en porcentaje en peso de agente sobre el coque. El contenido de hidrógeno del agente ejerce una influencia en la cantidad de ácido clorhídrico que debe ser separada y retirada de los productos de la carbocloración, particularmente en el caso del (de los) producto(s) en forma de cloruro metálico. Como en otros procesos de fabricación, la selección de agentes adecuados para ser usados en el campo de la carbocloración ha venido estando primariamente basada en el bajo coste.

Los calcinadores de coque de petróleo han venido teniendo hasta la fecha esencialmente dos criterios para la selección de los agentes supresores de polvo: 1) la temperatura de inflamación, y 2) la viscosidad. Una relativamente alta temperatura de inflamación es importante desde el punto de vista de la seguridad porque los agentes supresores son típicamente aplicados al coque de petróleo caliente al salir el coque del posrefrigerador después del calcinador. La viscosidad es importante porque la misma es indicativa de la pegajosidad para la captura y retención del polvo. La eficacia de los agentes supresores de polvo derivados del petróleo en cuanto al control del polvo es de algún modo dependiente de la viscosidad. Otra propiedad deseable es la de una baja temperatura de fluidez crítica para evitar la necesidad de realizar un acondicionamiento térmico de los recipientes y las tuberías que almacenan y aportan el agente supresor al coque de petróleo.

Los inventores de la presente invención han descubierto que ciertos agentes supresores de polvo derivados del petróleo influyen a niveles de trazas la producción de PBT's (PBT's = contaminantes persistentes, bioacumulativos y tóxicos) orgánicos halogenados en los procesos de carbocloración, y específicamente en la carbocloración de mineral titanio-ferroso. La selección de agentes supresores de polvo según la presente invención hace que disminuya la producción de trazas de PBT's orgánicos halogenados.

Breve resumen de la invención

La presente invención aporta una composición y un método para reducir la producción de contaminantes persistentes, bioacumulativos y tóxicos en las reacciones de reducción por agentes reductores carbonosos sólidos en los procesos de carbocloración.

La invención aporta una composición que es para reducir la producción de contaminantes persistentes, bioacumulativos y tóxicos en los procesos de carbocloración y comprende un agente reductor carbonoso sólido y un hidrocarburo que comprende al menos un 95,0% en peso de saturados y tiene una viscosidad situada dentro de la gama de valores que va desde 500 hasta 800 SUS (desde $1,13 \times 10^{-4}$ hasta $1,81 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) a 100°F (37,8°C) y una temperatura de inflamación de más de 450°F (232°C), donde la concentración del hidrocarburo en la superficie del agente reductor es de no más de un 0,2% en peso.

El método de la presente invención comprende el paso de usar la composición de la presente invención en carbocloración. Son ejemplos de procesos de carbocloración los procesos para la producción de metales a partir de sus cloruros tales como los cloruros de titanio, aluminio y circonio para la producción de los respectivos metales o los óxidos. El agente reductor en estas reacciones es una fuente de partículas de carbono sólido a la que aquí se llama agente reductor carbonoso sólido. El agente reductor carbonoso sólido más común que se usa en estas reacciones es el coque de petróleo, si bien son adecuados para ser usados otros coques y fuentes de carbono.

Descripción detallada de la invención

Los calcinadores de coque de petróleo típicamente aplican agentes supresores de polvo derivados del petróleo a sus coques calcinados después de haber salido el coque de un posrefrigerador donde el coque ha sido enfriado hasta aproximadamente 300 grados F. Típicamente, el coque entra en un mezclador o tambor rotativo equipado con levadores, donde el coque es revuelto a fondo mientras un agente supresor de polvo es aplicado por pulverización a sus superficies. Cada calcinador de coque puede tener toberas pulverizadoras y configuraciones de las toberas realizadas según un diseño singular y de su propiedad de acuerdo con su equipo específico para aplicar el agente supresor de polvo uniformemente a las superficies del coque. El agente supresor de polvo es típicamente almacenado en un tanque de abastecimiento que está típicamente calentado y aislado, y es aportado al mezclador o tambor rotativo por medio de

una bomba y un sistema de tubería que tiene una válvula y posiblemente dispositivos de medición y regulación para efectuar un control del caudal y del proceso.

Los típicos agentes supresores de polvo que se emplean en la industria son una variedad de hidrocarburos derivados del petróleo de los destiladores de petróleo tales como el producto de fondos de las torres de vacío o un específico o específicos corte(s) de destilado de un proceso de fraccionamiento. Este corte o estos cortes puede(n) proceder de destilados nafténicos o parafínicos que contengan distintos porcentajes de hidrocarburos polares, policíclicos e insaturados, así como de hidrocarburos saturados. En la Patente U.S. 3.896.556 se dan dos ejemplos que se componen predominantemente de más de un 70% de aromáticos. Otros agentes supresores de polvo de los que están disponibles comercialmente, tales como los polímeros de base acuosa y los aceites vegetales, son aditivos indeseables para un proceso de carbocloración debido a su contenido de hidrógeno.

Los contaminantes PBT son sustancias químicas que son tóxicas, persisten en el medio ambiente y experimentan bioacumulación en las cadenas tróficas y por consiguiente suponen riesgos para la salud humana y los ecosistemas, según la Agencia de Protección Medioambiental Estadounidense. Los retos que están aún por resolver con respecto a los contaminantes PBT se derivan del hecho de que los mismos se transmiten muy fácilmente por el aire, por las aguas y por la tierra y saltan por encima de los límites programáticos, geográficos y generacionales. Los ejemplos de PBT's orgánicos halogenados incluyen, aunque sin carácter limitativo, al hexaclorobenceno, al pentaclorobenceno, al octacloroestireno, a los bifenilos clorados y a los diecisiete congéneres tóxicos de la poli-cloro-dibenzo-dioxina y del poli-cloro-dibenzo-furano según la identificación de la Organización Mundial de la Salud. La Agencia de Protección Medioambiental Estadounidense exige a todas las instalaciones en los EE.UU. que informen anualmente de sus emisiones de estos PBT's clorados específicos si las emisiones totales al aire, a las aguas y a la tierra sobrepasan específicos valores umbrales que imponen la obligatoriedad de informar. Un ejemplo de ello es el del hexaclorobenceno a razón de 10 libras por año por instalación emisora.

La anterior exposición se ha centrado en el coque de petróleo calcinado como fuente primaria del agente reductor carbonoso sólido. Son también adecuadas como agente reductor carbonoso sólido otras fuentes sólidas de carbono. Así por ejemplo, es también adecuado el coque derivado de un proceso de gasificación de carbón o el grafito, o incluso el carbón vegetal.

Los inventores no tienen noticia de métodos de tipo alguno que estén siendo actualmente puestos en práctica para reducir los niveles de PBT's que se producen en las reacciones de carbocloración o en otras cloraciones industriales. Sin embargo, hay métodos para destruir los PBT's tras su producción, así como adecuados métodos de eliminación de los PBT's en un terraplenado homologado y seguro. Un ejemplo de las técnicas para destruir los PBT's es el de la incineración, existiendo específicas reivindicaciones de mejoramientos de esa tecnología usando catalizadores (véase por ejemplo la Patente U.S. 4.793.270). Otro ejemplo de las técnicas de elaboración posterior para la destrucción de PBT's específicos es el consistente en el uso de un sistema de filtración catalítica como el puesto en práctica por W. L. Gore (Patentes U.S. 5.620.669 y 5.843.390) y por Mitsubishi (Patente U.S. 6.027.697). La fotólisis y la biodegradación son también tecnologías emergentes para la posterior destrucción de los PBT's orgánicos. Otras tecnologías de destrucción posterior que son promovidas por organizaciones no gubernamentales incluyen las de reducción química en fase gaseosa, oxidación electroquímica, pirólisis con metal fundido, oxidación con sales fundidas, el proceso en el que se usan electrones solvatados, la oxidación con agua en estado supercrítico y el arco de plasma. Ninguno de éstos es un proceso que pueda estar fácilmente disponible y pueda ser aplicado a escala comercial, y cada proceso sería caro de desarrollar.

La presente invención aporta un método sorprendentemente sencillo para reducir la producción de PBT's. Los aceites hidrocarbúricos de la presente invención pueden ser producidos a partir de la destilación de petróleo crudo. Los procesos para hacer los aceites de la presente invención incluyen la destilación de petróleo crudo seguida por una elaboración para hacer adicionales cortes de producto. Por ejemplo, el residuo de la destilación atmosférica de petróleo crudo es destilado adicionalmente bajo condiciones de vacío para producir una gama de destilados a vacío. Luego se usan procesos de extracción con disolvente y/o hidrorrefinado para incrementar el índice de viscosidad, mejorar el color y convertir las estructuras químicas indeseables tales como los aromáticos e hidrocarburos insaturados en especies menos reactivas químicamente. Finalmente se usa el desparafinado con disolvente para reducir el contenido de parafina de los aceites de base para así impedir la formación de cristales de parafina dentro de la gama de temperaturas de trabajo normal del lubricante o aceite. Otra ruta de elaboración para la obtención de los aceites de la presente invención es la del desasfaltado con disolvente del residuo de destilación a vacío con propano líquido, lo cual produce calidades de más alta viscosidad de materiales de base de aceite lubricante. Puede usarse propano líquido para hacer que precipiten las resinas y los asfaltenos para así producir un aceite residual desasfaltado. Este aceite residual desasfaltado es luego elaborado adicionalmente mediante extracción con disolvente y/o hidrogenación para reducir el contenido de aromáticos.

Se dan a continuación ejemplos específicos de aceites de base derivados del petróleo que se usan en la fabricación de los aceites de la presente invención. Estos aceites de materiales de alimentación se enumeran junto con su número CAS (CAS = Chemical Abstracts Service) de referencia. Los mismos se derivan de varios cortes de destilado y de una elaboración adicional y proceden típicamente de aceites neutros y de base parafínica que se componen de hidrocarburos de C15 a C50 mayormente saturados con estructuras de cadena lineal y ramificada.

ES 2 309 346 T3

5 Aceites lubricantes (de petróleo), de C20-50, basados en aceite neutro hidrogenado, de alta viscosidad (N° CAS 72623-85-9). Una compleja combinación de hidrocarburos obtenida tratando gasoil ligero de vacío, gasoil pesado de vacío y aceite residual desasfaltado con disolvente con hidrógeno en presencia de un catalizador en un proceso bietápico, efectuándose desparafinado entre las dos etapas. Constan predominantemente de hidrocarburos que tienen
unos números de carbonos que están predominantemente situados dentro de la gama que va desde C20 hasta C50. El
aceite acabado contiene una proporción relativamente grande de hidrocarburos saturados.

10 Aceites lubricantes (de petróleo), de C15-30, basados en aceite neutro hidrogenado (N° CAS 72623-86-0). Una compleja combinación de hidrocarburos que es obtenida tratando gasoil ligero de vacío y gasoil pesado de vacío con hidrógeno en presencia de un catalizador en un proceso bietápico, efectuándose desparafinado entre las dos etapas. El
aceite consta predominantemente de hidrocarburos que tienen unos números de carbonos que están predominantemente
situados dentro de la gama que va desde C15 hasta C30. El aceite acabado contiene una proporción relativamente
grande de hidrocarburos saturados.

15 Aceites lubricantes (de petróleo), de C20-50, basados en aceite neutro hidrotratado (N° CAS 72623-87-1). Una compleja combinación de hidrocarburos que es obtenida tratando gasoil ligero de vacío, gasoil pesado de vacío y aceite residual desasfaltado con disolvente con hidrógeno en presencia de un catalizador en un proceso bietápico, efectuándose desparafinado entre las dos etapas. El aceite consta predominantemente de hidrocarburos que tienen
unos números de carbonos que están predominantemente situados dentro de la gama que va desde C20 hasta C50. El
aceite acabado contiene una proporción relativamente grande de hidrocarburos saturados.

20 Destilados (de petróleo) medios hidrotratados (N° CAS 64742-46-7). Destilados (de petróleo), parafínicos ligeros hidrotratados (N° CAS 64742-55-8). Una compleja combinación de hidrocarburos que es obtenida tratando una fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador. Consta de hidrocarburos que tienen unos números de
carbonos que están predominantemente situados dentro de la gama que va desde C15 hasta C30. El aceite acabado
contiene una proporción relativamente grande de hidrocarburos saturados.

30 Destilados (de petróleo), parafínicos pesados hidrotratados (N° CAS 64742-54-7). Una compleja combinación de hidrocarburos que es obtenida tratando una fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador. Consta
de hidrocarburos que tienen unos números de carbonos que están predominantemente situados dentro de la gama que
va desde C20 hasta C50. El aceite acabado contiene una proporción relativamente grande de hidrocarburos saturados.

35 Los aceites hidrocarbúricos de la presente invención están caracterizados de la manera siguiente: agentes supresores de polvo de derivados de petróleo que están esencialmente exentos de aromáticos, asfaltenos y compuestos polares y se componen esencialmente de saturados (alcanos) de cadena lineal y ramificada.

Las especificaciones de composición están basadas en un procedimiento de absorción con arcilla y gel que es el de la norma ASTM D 2007, que clasifica los aceites en tipos de hidrocarburos:

40	<u>Componentes</u>	<u>Composición</u>
	Asfaltenos	0,0% en peso
45	Compuestos polares	0,5% en peso (máximo)
	Aromáticos	4,0% en peso (máximo)
50	Saturados	95,0% en peso (mínimo)

Un agente supresor de polvo derivado del petróleo y sumamente preferido según la presente invención tiene una composición de saturados de más de un 99,0 por ciento en peso según el procedimiento ASTM D 2007.

55 El color es otra propiedad que es indicativa de la pureza de un agente supresor de polvo derivado del petróleo. El más preferido es un color blanco acuoso. Sin embargo es aceptable una especificación de no más de 2,5 según ASTM D-6045.

60 Se especifican también otras propiedades tales como la temperatura de inflamación, la viscosidad y la temperatura de fluidez crítica para satisfacer las exigencias de los calcinadores de coque de petróleo en cuanto a la supresión del polvo, a la seguridad y a la facilidad de elaboración. Estas propiedades deseadas son las que se enumeran a continuación:

65

ES 2 309 346 T3

<u>Propiedad</u>	<u>Especificación</u>
Viscosidad, SUS a 100°F	500 a 800
Temperatura de Inflamación, °F	450 (mínimo)
Temperatura de Fluidez Crítica, °F	15 (máximo)

Los aceites preferidos para la presente invención incluyen a materiales de base de aceite lubricante que constan de más de un 95% de hidrocarburos saturados (alcanos) que tienen unos números de carbonos que están predominantemente situados dentro de la gama que va desde C20 hasta C50. Los ejemplos de aceites comercialmente disponibles que son adecuados para ser usados en la presente invención incluyen, aunque sin carácter limitativo, a los aceites siguientes:

TABLA

Aceites adecuados para ser usados en la presente invención

	Conoco	Conoco	NOCO
	<u>Hydroclear 580</u>	<u>Paralube 600N</u>	<u>BL600HT</u>
<u>Arcilla-Gel, % en peso</u>			
Asfaltenos	0	0	0
Compuestos Polares	0,1	0	0
Aromáticos	3	< 0,1	< 0,3
Saturados	96,9	99,0 mín	99,7
<u>Propiedad</u>			
Viscosidad, SUS a 100°F	610	625	527
Temperatura de Inflamación, °F	500	500	514
Temperatura de Fluidez Crítica, °F	10	10	10
Color	1,0	0,5	< 0,5

Estos aceites han sido sometidos a ensayo en una instalación de carbocloración discontinua de mineral titanio-ferroso a escala de laboratorio y presentan una significativa reducción de los niveles de trazas de PBT's en comparación con los aceites desempolvadores del estado de la técnica.

La preferida carga en % en peso de agente supresor de polvo deberá ajustarse al nivel mínimo necesario para el control de las emisiones de polvo fugitivo, pero a un nivel de no más de un 0,2% en peso. Hay ciertas indicaciones de que una carga de un 0,12% en peso es una posible carga mínima, que sería preferida. Las emisiones de polvo fugitivo consisten en materia particulada que flota en suspensión en el aire y es emitida directamente a la atmósfera desde fuentes tales como fábricas, coches y operaciones de manipulación de materiales a granel, con un diámetro aerodinámico de aproximadamente 10 micras. Según la Agencia de Protección Medioambiental Estadounidense, estas pequeñas partículas son probablemente responsables de efectos sumamente adversos ejercidos en la salud por las partículas debido a su capacidad para llegar a las regiones torácicas o inferiores del tracto respiratorio.

Según lo observado con la instalación de carbocloración de mineral titanio-ferroso a escala de laboratorio, parece que se da una reducción de más de 10x en la producción de PBT's orgánicos halogenados entre los fondos de torre de vacío con aproximadamente un 27% en peso de saturados frente a uno de los aceites anteriormente mencionados, que tienen más de un 95% en peso de saturados, sobre coque de petróleo. Para un aceite lubricante que se aplica comercialmente a coque de petróleo y tiene aproximadamente un 66% en peso de saturados, parece que se da una reducción de 2x en la producción de PBT's orgánicos halogenados frente a uno de los aceites anteriormente indicados, que tienen más de un 95% en peso de saturados, sobre coque de petróleo. La carga de agente supresor de polvo derivado del petróleo sobre los coques de petróleo en estos experimentos de laboratorio era de aproximadamente un 0,2% en peso.

ES 2 309 346 T3

Los ensayos efectuados a escala industrial con coques de petróleo con y sin fondos de torre de vacío en calidad del agente supresor de polvo aplicado también pusieron de manifiesto una significativa reducción de la producción de PBT's orgánicos halogenados, llegando tal reducción a ser del orden de un 40%. En términos prácticos, el nivel de reducción de PBT's que puede realizarse para un proceso de carbocloración industrial a escala comercial es de un 5 a un 50%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición para reducir la producción de contaminantes persistentes, bioacumulativos y tóxicos en los procesos de carbocloración y comprende un agente reductor carbonoso sólido y un hidrocarburo que comprende al menos un 95,0% en peso de saturados y tiene una viscosidad dentro de la gama que va desde 500 hasta 800 SUS (desde $1,13 \times 10^{-4}$ hasta $1,81 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) a 100°F (37,8°C) y una temperatura de inflamación de más de 450°F (232°C), donde la concentración del hidrocarburo en la superficie del agente reductor es de no más de un 0,2% en peso.

2. La composición de la reivindicación 1, donde el hidrocarburo tiene un color de no más de 2,5 según medición efectuada según la norma ASTM D 6045.

3. La composición de la reivindicación 1, donde el agente reductor carbonoso sólido se selecciona del grupo que consta de coque de petróleo calcinado, coque derivado de un proceso de gasificación de carbón, grafito o incluso carbón vegetal.

4. La composición de la reivindicación 1, donde el hidrocarburo se selecciona del grupo que consta de materiales de base de aceite lubricante que constan de más de un 95% de hidrocarburos saturados que tienen unos números de carbonos que están predominantemente situados dentro de la gama que va desde C20 hasta C50.

5. Método para reducir la producción de contaminantes persistentes, bioacumulativos y tóxicos en los procesos de carbocloración y comprende el paso de usar la composición de la reivindicación 1 en calidad del agente reductor carbonoso.