

230956

P - 15.089

" NO. 35464 "
" U.S. Serial num. - 405979

28



230956

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de GREAT LAKES CARBON CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 18 East 48th Street, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE COK "

Este invento se refiere a un procedimiento de fabricación de cok a partir de residuos de petróleo y a materiales refractarios basados en el petróleo. Más en particular se refiere a un método de producción de cok que tenga estructura acicular.

5

Los hidrocarburos del petróleo que tienen gamas de ebullición elevadas experimentan descomposición térmica a temperaturas en el intervalo de unos 350° a 600° C, produciendo materiales sólidos infusibles que se conocen como cok.



23 0956

5 La coquización se realiza ordinariamente en recipientes en los que se introduce una carga de aceite pesado y se convierte en cok por calefacción externa, o en tambores de coquización en los que el residuo caliente se carga continuamente con o sin adición de calor hasta que la capa de cok crece y está lleno el tambor. Probablemente el último es el método usado más ampliamente.

10 Los materiales de carga principales para las operaciones de coquización son los residuos de petróleo, virgen o sometido al cracking, de punto de ebullición elevado, que pueden ser o no apropiados como combustibles pesados. La operación se lleva a cabo juntamente con la operación de cracking y la consideración más importante es un equilibrio de las operaciones de tal manera que el residuo se convierta en cok
15 a la misma velocidad que se produce. Un empleo importante del cok es como combustible doméstico o industrial, aunque un tonelaje considerable se elabora y se utiliza en la fabricación de electrodos de carbón o grafito para su empleo en las industrias de los metales. Este invento se refiere al cok para estas últimas aplicaciones.
20

25 No todo el cok de petróleo tiene utilidad para la fabricación de electrodos especialmente para la producción de electrodos de grafito. Los coks tienen propiedades particularmente adecuadas para electrodos de grafito exigen precios ventajosos y están muy solicitados, pero la demanda excede con mucho a la oferta. Se ha realizado una amplia investigación para determinar por qué algunos coks son superiores a

23 0956



otros, y para lograr métodos de aumentar el suministro. La calidad de este cok se ha considerado hasta ahora como inherente al petróleo bruto de partida.

5 Hemos descubierto que los coks más convenientes para los electrodos de grafito tienen un aspecto estriado en todas sus partículas. Cuando se trituran hasta un pequeño tamaño tienen un brillo metálico elevado y estructura acicular. Las agujas producen un diagrama de difracción de Rayos X que indica una orientación cristalina que no se halla presente en la estructura del cok ordinario.

10

Que nosotros sepamos, no se ha descrito ningún método para la producción de cok con esta estructura acicular a partir de residuos de petróleo.

15 Hemos descubiertos métodos para producir cok acicular a partir de ciertos residuos de petróleo convirtiendo los mismos en un producto térmicamente estable, mediante uno o más tratamientos que se describen a continuación, seguido de coquización del producto resultante en condiciones cuidadosamente controladas. El tratamiento combinado hace asequible un cok acicular de primera calidad a partir de materiales de los que no se podría obtener de otro modo.

20

En las condiciones empleadas ordinariamente en las operaciones de coquización, la mayoría de los residuos de petróleo producen un tipo de cok macizo, relativamente poroso que tiene un brillo gris-negro empañado. Cuando este cok se tritura se rompe en trozos de forma irregular. Generalmente no tiene estructura regular, ya que en la mayoría de los ca-

25



230956

5 sos las dimensiones de las partículas no son aproximadamente las mismas en todas direcciones.

5 El cok acicular producido mediante este invento es particularmente útil en la producción de electrodos de grafito para hornos eléctricos. Los electrodos de grafito producidos a partir de este cok se caracterizan por una resistividad inferior y un coeficiente de expansión térmica (300 - 800° C) más bajo que los otros electrodos de grafito conocidos por nosotros.

10 En su forma más amplia de realizarlo, el presente invento consiste en separar la mayor parte del material contenido en los residuos pesados de hidrocarburos de petróleo que tienen tendencia a formar fácilmente una fase insoluble por calefacción en el intervalo de unos 350° - 550° C, y en someter a continuación los hidrocarburos líquidos que quedan a la coquización térmica en condiciones tales que los hidrocarburos líquidos se hallen en un estado prácticamente de reposo o de homogeneidad térmica durante la solidificación de los mismos, y de tal manera que el gradiente de temperatura a través de la masa de hidrocarburo líquido sea pequeño.

15 Una forma de llevar a cabo el invento comprende la calefacción de un residuo pesado de petróleo a una temperatura de 325° - 500° C durante un tiempo suficiente para formar un precipitado, la separación del aceite líquido del material insoluble formado y el sometimiento del aceite líquido a condiciones de coquización homogéneas en una masa en reposo, mantenida sin agitación, excepto por el movimiento natural de los



230956

vapores desprendidos durante la coquización, y la recuperación del cok así formado.

Los residuos a los que se refiere este invento en particular, se producen bien mediante cacking térmico de
5 petróleos crudos o en forma de residuo que queda después de la destilación de la gasolina, queroseno, o fracciones de margen de ebullición más elevado, a partir de petróleos crudos. Los
10 petróleos son aquéllos que, en la forma en que son producidos, no pueden convertirse en cok con estructura acicular. Incluyen, particularmente, los llamados petróleos de base asfáltica y de base nafténica. En general, estos petróleos se caracterizan por contener una proporción considerable, del orden de un 1 a un 10 % o más, de componentes que se hacen insolubles a una temperatura de 325° - 400° C, por ejemplo a 375° C durante
15 6 horas, y que tienen tendencia a formar cok antes que la masa principal del petróleo. Estos componentes son insolubles en los hidrocarburos parafínicos de margen de ebullición inferior, como el propano líquido, butano líquido, pentano líquido y similares, y pueden precipitarse del petróleo por adición al residuo de tales hidrocarburos. Los aceites residuales se caracterizan por un contenido asfáltico de un 1 - 10% en peso o más, según se determina por las normas A.S.T.M. procedimiento D893-46T. Los residuos de cracking o de primera
20 destilación producidos de crudos Midcontinent, East Texas, West Texas, Arabia y petróleos crudos análogos son ejemplos de
25 productos que requieren un tratamiento de acuerdo con el presente invento con objeto de producir cok de tipo acicular.

230956



5 Con objeto de ser apropiado para la producción de cok acicular, que ha de utilizarse en la fabricación de electrodos de grafito, el residuo debe tener un contenido en azufre comparativamente bajo, es decir, por debajo de un 1,5% y preferentemente por debajo de un 1%.

10 El residuo debe tener preferentemente un punto de ebullición inicial elevado, y en general no debe contener más de un 25 a un 30 % que destile por debajo de 360° C y debe tener de preferencia un punto de ebullición inicial por encima de unos 250° C. Tales residuos, por destilación a sequedad en el ensayo de destilación de Engler, dejarán aproximadamente un 5 % o más de colas y cok en el alambique. Los residuos producidos por cracking o refinación, contienen muy pocos ma-
15 teriales insolubles separables directamente por filtración o centrifugación, porejemplo, menos del 1% y, generalmente, del orden del 0,3 % ó menos. Los constituyentes perjudiciales se hallan en la práctica completamente disueltos en el aceite, tal como se obtiene de la retorta o instalación de cracking.

20 Un método de preparar un material de carga apropiado para la operación de coquización acicular es mediante destilación rápida de un 80 a un 95 % del hidrocarburo de un residuo del tipo descrito anteriormente, dejando una brea prácticamente sólida o cok que asciende a un 5 a 20 % del aceite cargado. Esta operación puede llevarse a cabo por méto-
25 dos diferentes. Puede llevarse a cabo una destilación por cargas en la que una masa del aceite se calienta en una retorta apropiada hasta el punto de ebullición y los vapores des-

23 0956



UV. 15.5

5 prendidos se separan por la parte superior, bien haciéndolos pasar directamente a una instalación de coquización o a través de un refrigerante recogiénolos ya dispuestos para la coquización. El cok o residuo alquitranoso que queda en la retorta puede separarse y utilizarse para otras aplicaciones, pero no es apropiado para su empleo en la fabricación de electrodos de grafito. Durante la destilación debe tenerse cuidado de que haya poco o ningún arrastre del material de carga por los vapores. Esto puede realizarse, por ejemplo, haciendo pasar los vapores a través de un tambor de retención o por una columna que contenga platos, relleno, platos de burbujeo, o similares.

10 Está dentro de los límites del invento el que los vapores de la retorta puedan hacerse pasar directamente al tambor de coquización.

15 Otro método de realizar la preparación de un material de carga adecuado es precalentar el residuo de un serpentín ordinario a una temperatura en el intervalo de unos 400° a 600° C y hacer pasar continuamente el aceite a una zona de destilación rápida de la que se toman los vapores por la parte superior y el residuo no volátil contenido en el material de carga se acumula en el tambor de destilación. Los vapores del tambor pueden transformarse entonces en cok como se describe en lo que sigue. El aceite que pasa a través del tubo puede mantenerse a una presión por encima de la atmosférica, suficiente para evitar la vaporización del residuo, y el tambor de destilación puede mantenerse a una presión inferior, incluso por debajo de la atmosférica. Debe tenerse cuidado de que el



230956

tiempo de permanencia y la temperatura del serpentín del tambor no sea suficiente para hacer que la mayor parte de los hidrocarburos se conviertan en cok en esta fase.

5 Otro método para preparar el material de carga para la operación de coquización acicular consiste en cargar una retorta con el residuo y elevar la temperatura de la carga hasta unos 325° a 400° C, aunque con ciertos materiales y en determinadas condiciones pueden alcanzarse temperaturas superiores. La presión puede ser la atmosférica o superior. El tiempo
10 necesario en este intervalo de temperaturas es más de unas 5 horas y generalmente es de unas 10 a 30 horas. En todo caso la temperatura y el tiempo deben estar correlacionados para polimerizar los constituyentes más reactivos del residuo, formando así un precipitado de material del tipo de cok granular
15 que asciende a un 1-10 % o más del material de carga y generalmente es del orden de un 2 a un 6 %. Este está constituido en su mayor parte por un material que tiene tendencia a transformarse en cok y en condiciones más suaves de temperatura y tiempo que las que se emplearían para la coquización de la masa
20 principal del aceite. Durante el transcurso de esta operación de calefacción moderada, la calefacción se regula para dar tiempo a los constituyentes reactivos a experimentar la polimerización y a formar cuerpos insolubles análogos al cok. Generalmente la temperatura se eleva gradualmente a medida que
25 progresa el tratamiento moderado, es decir desde 325° hasta unos 400 - 425°C.

Si el residuo contiene una fracción que hierva en

230956



este intervalo o por debajo de él puede recogerse una fracción destilada por la parte superior. Durante el curso de la destilación y del tratamiento por el calor que acaba de describirse pueden añadirse a la retorta de vez en cuando cantidades adicionales de residuo. El residuo que queda en la retorta es cok de los componentes más reactivos de la alimentación, más un concentrado líquido pesado de hidrocarburos de margen de ebullición elevado, capaz de producir un cok acicular excelente. El líquido se separa del cok por filtración, o por otro sistema, antes de utilizarse para fabricar el cok acicular. El concentrado líquido total obtenido de este modo de la retorta asciende a un 10-60 % del residuo original y en la mayoría de los casos representa una proporción pequeña del aceite de partida. El concentrado puede convertirse en cok con rendimientos de un 30-65 %.

En la fase de tratamiento por el calor solamente debe tomarse por la parte superior el aceite que deje un producto de viscosidad suficientemente baja, por lo menos en el estado calentado, que es fácilmente centrifugado o filtrado para separar los materiales suspendidos formados durante el tratamiento por el calor.

El material insoluble es amorfo, no tiene estructura bien definida, no tiene el aspecto acicular del cok producido como se describirá en lo que sigue y es un cok macizo, mate, relativamente poroso, desprovisto de estructura acicular.

El aceite filtrado está entonces dispuesto para

23 0956



la fase de coquización y puede hacerse pasar al tambor de coquización, con o sin enfriamiento entre las dos fases.

Otro método de producción de materiales de alimentación para formar cok acicular comprende la calefacción del residuo a presión a una temperatura de unos 400° a 600° C, hasta que haya precipitado del 5 al 10% o más del residuo. Esto puede realizarse por calefacción en un alambique tubular y haciendo pasar el aceite entonces a un tambor de pre-coquización aislado en el que tiene lugar la mayor parte de la polimerización térmica del residuo. Las condiciones existentes en el recipiente de tratamiento por el calor y en el tratamiento posterior pueden ser como las que se describieron anteriormente.

También es posible añadir un catalizador de polimerización, como por ejemplo arcilla activada, catalizador de sílice alúmina, alúmina activa y similares, para aumentar la velocidad o reducir la temperatura a la que se forma la fase insoluble en cualquiera de los dos últimos métodos.

De acuerdo con otra forma de llevar a cabo el invento, el residuo líquido se mezcla con un hidrocarburo parafinico líquido, de bajo punto de ebullición, como propano líquido, butano líquido, pentano, hexano y similares. La proporción de parafina a residuo es satisfactoria alrededor de 1:1 a 10:1 o más. La mayor parte del residuo de hidrocarburo se disuelve y precipita una masa de sustancias densas viscosas o normalmente sólidas, a las que se conoce generalmente como asfaltenos. La mezcla puede filtrarse si es necesario, o dejar-



23 0956

se sedimentar y se recupera la solución limpia de aceite en la parafina de bajo punto de ebullición. El disolvente se separa del residuo pesado por destilación. El aceite residual purificado así obtenido puede someterse entonces a la fase de coquización descrita en lo que sigue.

Un método alternativo para la producción de material de alimentación para obtener cok acicular supone una destilación inicial de residuos de petróleo virgen, o sometido al cracking, de margen de ebullición elevado, seguida de una extracción selectiva por disolventes. La destilación puede llevarse a cabo a presiones inferiores a la atmosférica o de acuerdo con alguno de los métodos antes descrito. Por ejemplo, petróleo descabezado o reducido puede destilarse en vacío produciendo cabezas que pueden tener poder lubricante. La fracción de cabeza puede extraerse entonces utilizando un disolvente como el furfural, fenol, dióxido de azufre líquido, y similares, que sean selectivos para los hidrocarburos aromáticos. La fase extracto puede separarse del refinado, el disolvente se separa y el extracto hidrocarburado así obtenido puede someterse a la operación de coquización acicular. El extracto puede producir proporciones relativamente elevadas de cok.

De acuerdo con otro método, puede obtenerse un material de coquización acicular de la manera siguiente: se prepara un material de carga para el cracking catalítico a partir de aceites de petróleo mediante uno de los procedimientos conocidos. Esto supone generalmente la separación de una fracción de gasoil a partir de petróleo crudo por destilación;



530

23 0956

recuperación de cabezas de la retorta de coquización; o mediante el tratamiento con propano o butano de residuos de petróleo virgen para separar los asfaltenos, etc. Estos materiales de carga pueden hacerse pasar a un proceso de cracking catalítico que implica un proceso en lecho fijo, en lecho móvil o el llamado proceso catalítico fluidificado. El aceite se somete al cracking a una temperatura del orden de 400° - 500° C, fraccionándose los vapores sometidos al cracking para separar gas, gasolina, un destilado o material de reciclado y un residuo pesado altamente aromático. El residuo muy aromático, que puede tener una densidad A.P.I. de unos 15 se somete a la operación de coquización acicular que se describe en lo que sigue. Las cabezas de la retorta de coquización pueden devolverse a la fase de cracking catalítico.

De acuerdo con otro método, puede prepararse un material para formar cok acicular de la siguiente manera: un petróleo crudo virgen de Midcontinent se somete a una primera destilación térmica. La fracción de gasoil de esta operación se lleva a una zona de cracking catalítico, mantenida a una temperatura entre 400 - 500° C, para producir gas, gasolina y un gasoil sometido al cracking catalítico, o aceite de ciclo. El último producto se somete a una operación adicional de cracking en una zona catalítica en el intervalo antes mencionado de temperatura, produciendo gas, gasolina y un aceite de reciclado. El último producto se hace pasar a una instalación de cracking térmico, después de haber sido calentado a una temperatura de unos 525° C. La operación de cracking térmico puede



23 0956

llevarse a cabo a una presión algo por encima de la atmosférica hasta 28 Kg/cm^2 . Esta operación produce gas, gasolina y un material hidrocarburado pesado refractario de elevado punto de ebullición que se conoce ordinariamente como "alquitrán de presión" ("pressure tar"). Este material tiene una densidad A.P.I. entre -3,0 y unos 5,0. Este "alquitrán de presión" se somete a la operación de coquización acicular que se describe en lo que sigue. Alternativamente una mezcla de aceite deciclo sometido al cracking catalítico y gasoil virgen de la primera destilación térmica puede alimentarse a la instalación de cracking térmico para producir "alquitrán de presión". En las operaciones normales el gasoil virgen producido en la destilación inicial tiene una cantidad suficiente de asfaltenos o de otros fáciles productores de cok que son separados durante aquella operación de forma que no contaminen el "alquitran de presión" e inhiban o eviten la formación de cok acicular en la operación de coquización.

La fase de coquización acicular se lleva a cabo haciendo pasar el aceite tratado a una temperatura por encima de unos 350°C y preferentemente entre unos 375° a 500°C a un tambor de coquización, generalmente de tipo vertical.

Cuando el aceite se acumula y se calienta moderadamente en el recipiente de coquización en condiciones uniformes que eviten elevados gradientes térmicos, experimenta gradualmente la polimerización y el cracking con desprendimiento de gas y vapores que se separan de la retorta. El aceite se hace gradualmente más viscoso hasta que eventualmente se soli-



23 095 6

difica. El peso específico aumenta al proseguir la coquización de tal manera que el aceite que entra tiende a flotar en la parte superior. Si el aceite viscoso se mantiene en un estado de homogeneidad térmica, especialmente durante la fase crítica in-
5 inmediatamente antes de tener lugar la solidificación de la carga, el cok producido tiene un aspecto estriado y brillo metálico. Las estrias se extienden por toda la masa del cok.

Si la masa del aceite se altera manteniendo un gradiente de calor elevado que produce un grado elevado de circulación térmica o turbulencia, se perjudica la formación de
10 cok acicular e incluso puede evitarse.

La formación de cok acicular depende principalmente de dos factores (1) un material de carga limpio y (2) la realización de la coquización de tal manera que se obtenga un
15 gradiente térmico mínimo, especialmente durante el período en que el aceite pasa de la fase líquida a la fase sólida. Hemos encontrado también que la presencia del precipitado granular antes mencionado en el aceite durante la coquización, aumenta grandemente la velocidad de coquización, evitando así la formación de cok acicular.
20

Si se utiliza un material de carga que contenga asfaltenos y otros constituyentes que sean fácilmente convertidos en sólidos a bajas temperaturas, no puede transformarse directamente en cok para dar un cok acicular mediante el
25 empleo del proceso de coquización que acaba de describirse.

El gradiente de temperatura a través de la masa de aceite en el recipiente de coquización debe mantenerse



23 0956

bajo. Deben evitarse puntos calientes localizados porque puede formarse prematuramente una fase sólida de cok o materia muy carbonosa que interferiría con la formación de cok acicular. Como ejemplo pueden utilizarse dos tipos de coquización. En el

5 primero, un aceite refractario, térmicamente estable, se coloca en una retorta calentada externamente o por medio de un serpentín de calefacción sumergido en el aceite. La agitación de la carga depende en general solamente de las corrientes térmicas que se establecen durante la operación de calefacción y debe

10 tenerse cuidado de que este no vaya acompañado por un gradiente térmico pronunciado que provocaría el depósito prematuro de material carbonoso perjudicial. El material de carga debe calentarse muy lentamente en esta operación. Por otra parte, la carga que ha de transformarse en cok en un recipiente de coqui-

15 zación de tipo retardado, se hace pasar normalmente a través de un cambiador de calor de tubos metálicos. Aunque la temperatura en la parte exterior de los tubos por los que pasa el aceite es considerablemente superior a la del aceite dentro de los tubos, la velocidad de flujo del aceite a través de los tu-

20 bos y la turbulencia incidente en ellos se mantiene de tal forma que se eviten o disminuyan los gradientes térmicos a través del aceite. Para la formación de cok acicular en el recipiente de coquización de acuerdo con nuestro invento, es esencial que esta turbulencia o velocidad de flujo en el cambiador de calor

25 se mantenga para evitar el depósito o formación prematuros de materia carbonosa en el aceite que pasa a través de los tubos, que contaminaría la carga del recipiente de coquización. La



23 0956

temperatura exterior de los tubos debe estar en equilibrio frente a la del aceite que pasa a través de ellos para evitar este efecto perjudicial.

5 Cuando el aceite caliente se hace pasar continuamente al tambor de coquización, el cok se acumula gradualmente hasta que el tambor está lleno. También está dentro de los límites del invento calentar el petróleo a una temperatura de coquización y llenar prácticamente el tambor, dejando estar el aceite hasta que eventualmente se convierte en cok. En estas
10 condiciones puede ser necesario calentar el recipiente, pero esto debe hacerse de tal modo que no se establezcan elevados gradientes térmicos: esto es manteniendo una baja diferencia de temperatura fuera y dentro de la retorta. Debe evitarse la sobre-calefacción de la parte exterior de la retorta, puesto
15 que es probable que exista un área sobrecalentada en ese punto, resultando la formación de un cok no acicular.

Si hay necesidad de calor adicional durante la operación de coquización puede ser suministrado introduciendo en la retorta de coquización una corriente recalentada de un
20 hidrocarburo relativamente ligero, o de vapor.

Una vez que el tambor de coquización está lleno, el cok puede separarse por los métodos conocidos, romperse en trozos y calcinarse entonces, generalmente a una temperatura de 1000 a 1500° C para preparar el material que ha de emplearse en la manufactura de electrodos de grafito. Los trozos de
25 cok contienen burbujas, de diversos tamaños. Un examen del cok muestra líneas o estrías muy definidas. El cok tiene un aspec-



230956

5 producidos análogamente a partir de un cok no acicular. Hasta ahora, ha sido imposible emplear los residuos hidrocarbúricos que contengan componentes que se convierten fácilmente en cok dentro del intervalo de unos 325° a 500° C, para producir cok acicular.

10 Los ejemplos que siguen son una aclaración de los métodos específicos que pueden emplearse en la preparación de cok acicular a partir de varios residuos de petróleo. Los valores de la resistividad son resistividades específicas longitudinales en ohmios por centímetro cúbico a temperatura ambiente. Los valores C.T.E. son coeficientes longitudinales por grado centígrado para el intervalo de temperaturas de 300° a 800° C.

EJEMPLO I

15 Para esta operación se empleó un residuo de cracking de un petróleo de East Texas. Mediante la destilación de Engler A.S.T.M. el 25% hirvió por debajo de 360° C y la densidad A.P.I. a 20° C fué 3-4. Se introdujo en una retorta y se calentó a la presión atmosférica durante 6 horas a 380-400° C y 9 1/2 horas a 400-410° C, elevándose gradualmente la temperatura durante este período. Entonces se hizo pasar caliente a través de un tejido filtrante que tenía una capa de tierra de diatomeas y se introdujo en una retorta de coquización en la que se mantuvo en condiciones de reposo según se ha descrito. La temperatura se elevó a 400-410° C y se mantuvo así durante 17 horas. Durante las 6 horas siguientes se aumentó la temperatura hasta 480° C, a la que se mantuvo durante 41 horas y la tem-



23 0956

peratura se aumentó de nuevo 2 horas a 570° C. El cok se calcinó a 1000° C y se trituró para dar un agregado para electrodos.

5 El precipitado de la primera fase ascendió a 0,9 % en peso. El rendimiento en cok fue del 13,1 % de la carga. Después de trituradas, las partículas tenían un aspecto acicular y un brillo metálico elevado.

10 Un electrodo grafitado obtenido de 100 partes de harina de cok acicular y 48 partes de brea de alquitrán de nulia como aglutinante, de la manera usual, tenía una resistividad en omhios por centímetro cúbico de $1,4 \times 10^{-5}$. El coeficiente de expansión térmica (300-800° C) fue de 19×10^{-7} .

15 Un electrodo de grafito obtenido de 100 partes de harina de cok amorfo obtenido del residuo anterior mediante el procedimiento ordinario tenía una resistividad específica de $2,15 \times 10^{-5}$ y el coeficiente de expansión térmica era de 64×10^{-7} por grado centígrado (300-800° C).

EJEMPLO II

20 Un residuo de crudo mixto Midcontinent y West Texas tenía un 25 % de punto de ebullición inferior a 360° C y una densidad A.P.I. de 14.

25 Se destiló rápidamente introduciendo el petróleo en una cámara a 450-540° C, manteniendo la retorta a 450-500° C. En la retorta quedó un 7,7 % de cok. Las cabezas tenían un 40 % de punto de ebullición por debajo de 360° C. Estas cabezas se sometieron a la coquización como sigue:



23 0956

11 horas a 400-450° C

4 horas a 450° C

5 horas a 450-500° C

5 El rendimiento en cok acicular basado en el material de carga fue del 6 %. Un electrodo de grafito fabricado de partículas de cok acicular calcinado tenía una resistividad específica de $1,5 \times 10^{-5}$ ohmios por centímetro cúbico y un coeficiente de expansión térmica de 21×10^{-7} .

10 El aceite original después de coquización sin refinar dió electrodos de grafito que tenían una resistividad específica de $1,85 \times 10^{-5}$ y un coeficiente de expansión térmica de 31×10^{-7} .

EJEMPLO III

15 Se separó una fracción de gasoil a partir de un petróleo de Midcontinent y se sometió al cracking catalítico a unos 500° C. Se separaron gasolina y gas. Se separó un destilado prácticamente del mismo intervalo de ebullición que el gasoil empleado como material de carga y se recicló a la zona de cracking catalítico. El residuo aromático de elevado punto de ebullición con una densidad A.P.I. de 14 se sometió a la coquización, manteniendo la temperatura en la zona de coquización con un gradiente de temperatura no mayor de 5 a 10° C en todo tiempo en el intervalo desde unos 400° a 450° C durante 14 horas, después de lo cual la temperatura se elevó a 500° C durante 20
25 te un período de unas 8 horas y, finalmente, se elevó a unos 600° C durante un período de unas 4 horas. El cok formado era



23 0956

de tipo acicular. Ascendió al 28% de la carga original. El
cok producido se calcinó y se le dió forma de electrodo al 100
por 100, el cual después de la grafitización tenía una resisti-
vidad de $1,45 \times 10^{-5}$ ohmios por centímetro cúbico y un coeficien-
te de expansión térmica de 21×10^{-7} . Estos valores pueden
compararse con una resistividad de $1,65 \times 10^{-5}$ y un coeficiente
de expansión térmica de 28×10^{-7} , obtenidos con un cok de pe-
tróleo de tipo ordinario del utilizado en la producción de eléc-
trodos de grafito.

EJEMPLO IV

Se separó una fracción de gasoil a partir del
producto de primera destilación de un petróleo de Midcontinent
y se sometió a cracking catalítico en presencia de un cataliza-
dor zeolítico a unos 500° C, con separación de gas y gasolina.
Se separó una fracción secundaria prácticamente del mismo in-
tervalo de ebullición que el gasoil utilizado como material de
carga que o bien se recicló a la misma zona de cracking catalí-
tico o se llevó a una segunda zona de cracking catalítico. La
fracción secundaria de aceite de ciclo de la zona de cracking
catalítico se calentó a una temperatura de 525° C en una insta-
lación de cracking térmico mantenida a una presión de unos 28
Kg/cm². Los vapores de la instalación de cracking térmico se
rectificaron para obtener gas y gasolina y se recuperó un ma-
terial aromático refractario de intervalo de ebullición eleva-
do que tenía una densidad A.P.I. de -2,0 y que tenía el siguien-
te intervalo de destilación:

23 0956



<u>IR C</u>	<u>VOL. %</u>
0-212	-
235	-
270	16
315	34
355	44
residuo (peso por 100)	56

Alternativamente, puede mezclarse de un 5 a un 30% de gasoil virgen de la operación anterior con el material de ciclo del cracking catalítico haciendolo pasar a través de la instalación de cracking térmico.

5 El "alquitrán de presión" obtenido de la instalación de cracking térmico en esta operación se calentó uniformemente a una temperatura entre 485° y 500° en un cambiador de calor de tubos y se introdujo continuamente en una instalación de coquización retardada de Kellogg. La temperatura en esta instalación se mantuvo uniformemente hasta que la masa se solidificó homogéneamente dando un cok sólido que tenía la deseada estructura acicular. El rendimiento de cok fué del 30% del material cargado en la instalación. El cok se calcinó y se manufacturó dando un electrodo de grafito de acuerdo con el método descrito en el ejemplo III, teniendo el electrodo final propiedades análogas a las de aquellos electrodos.

10

15

Las operaciones de coquización previamente descritas se realizaron a la presión atmosférica a menos que se haya indicado otra cosa.



- o - N O T A - o -

230956

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento de producción de cok de estructura acicular que comprende la separación a partir de un residuo de petróleo de punto de ebullición elevado de aquellos componentes que forman fácilmente una fase insoluble por calefacción a 350-550º C y la coquización del residuo que queda en una masa en reposo.

10 2º.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque la fase insoluble se separa mediante una operación que comprende la destilación de un 80 a un 90% de dicho residuo y la coquización de las cabezas en una masa en reposo.

15 3º.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque la fase insoluble se separa mediante una operación que comprende la destilación del citado residuo, la recuperación de una fracción de punto de ebullición elevado, 20 el sometimiento de dicha fracción a una extracción por disolvente con un disolvente selectivo para los hidrocarburos cíclicos,



230956

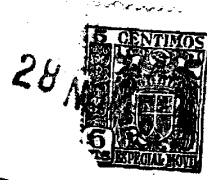
recuperación de los hidrocarburos extraídos y coquización del extracto en una masa en reposo.

5 4^a.— El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende la calefacción de un residuo pesado de petróleo a una temperatura de unos 325° a unos 500° C, durante un período de tiempo suficiente para precipitar entre 1 y un 10 % del residuo en forma de fase insoluble, la separación de dicha fase y la coquización del residuo que queda en una masa en reposo a una temperatura desde unos 375° a unos 550° C.

10 5^a.— El procedimiento de la reivindicación 4 en la que la fase insoluble se separa por filtración.

15 6^a.— El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende la calefacción de residuo pesado de petróleo a una temperatura entre unos 325° y unos 550° C para precipitar una pequeña parte del residuo en forma de sólido granular, la separación del petróleo no convertido en cok de los sólidos y la coquización del petróleo separado en una masa en reposo para producir cok de estructura acicular.

20 7^a.— El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende la calefacción de un residuo pesado de petróleo a una temperatura desde unos 325° a unos 550° C por lo menos durante 5 horas para formar un precipitado, la separación del petróleo líquido del material insoluble formado, y el sometimiento del petróleo líquido a condiciones de coquización en una masa en reposo mantenida sin agitación excepto por el movimiento
25 natural de los vapores desprendidos durante la coquización, y



230956

la recuperación del cok así formado.

8º.- Un procedimiento de producción de cok de estructura acicular a partir de residuos pesados de petróleo que contengan de un 1 a un 10% de componentes que formen fácilmente una fase insoluble cuando se calientan a 325º - 550º C, que comprende la mezcla de dicho residuo con un hidrocarburo parafínico de bajo punto de ebullición para formar un precipitado, la separación del residuo disuelto, la separación de dichos hidrocarburos de bajo punto de ebullición, la coquización del residuo así tratado en una masa en reposo mantenida sin agitación excepto por el movimiento natural de los vapores desprendidos durante la coquización, y la recuperación del cok formado.

9º.- Un procedimiento de producción de cok de estructura acicular que comprende la separación a partir de un residuo de petróleo de elevado punto de ebullición de aquellos componentes que forman fácilmente una fase insoluble por calefacción a unos 350º - 550º C, la coquización del material resultante en una operación de coquización que comprende las fases de calentar primero una corriente del material a una temperatura de coquización, después el paso continuo del mismo a una zona de coquización, el mantenimiento de una masa líquida del mismo en dicha zona a una temperatura de coquización y su conversión en cok, calentándose y transformándose en cok dicho material sin agitación, excepto la que resulta del movimiento natural del material y de los vapores en dichas fases, y a una velocidad y en unas condiciones de homogeneidad térmica que eviten en el material gradientes de temperatura pronunciados durante di-

230956²⁰ NOV 1956



5 cha calefacción y coquización, que provocarían la coquización prematura localizada de pequeñas porciones de dicho material con la contaminación resultante de la masa de material antes de su solidificación, y la recuperación de un cok de estructura acicular.

10 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9 en el que los componentes que forman fácilmente dicha fase insoluble se separan mediante formación de un material de carga para el cracking catalítico, sometiendo dicho material de carga a las condiciones de temperatura y presión del cracking catalítico, separando gas, gasolina, material de recicló y un residuo aromático de punto de ebullición elevado y sometiendo a la coquización dicho residuo en las condiciones definidas.

15 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 9 en el que los componentes que forman fácilmente dicha fase insoluble se separan mediante formación de un material de carga para el cracking catalítico, sometiendo dicho material de carga a las condiciones de temperatura y presión del cracking catalítico, separando gas, gasolina y material de recicló, sometiendo dicho material de recicló a cracking térmico para producir gas, gasolina, gasoil y un residuo aromático de elevado punto de ebullición y sometiendo a coquización dicho residuo en las condiciones descritas.

25 12ª.- Un procedimiento de producción de cok.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escrita por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Albano de Elizaburu
Por Poder