

384068

P. 45.936.-

French appln.
6933718

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>610</u> <u>610</u>
SUBCLASE <u>6</u> <u>9</u>

Memoria descriptiva

19 NOV.



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COQUE DE PETROLEO"
(Clase Internacional C10g)



La presente invención se refiere a un procedimiento de craqueamiento de hidrocarburos y a los productos del mismo, y, en particular, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar coque de petróleo, que está sustancialmente exento de contaminantes metálicos y es de bajo contenido de azufre.

5

Es sabido que para fabricar coque de petróleo se coquizan por calentamiento residuos de la destilación de petróleo crudo. El coque así obtenido tiene el inconveniente principal de un contenido relativamente alto de azufre y contaminantes metálicos, tales como vanadio, hierro, níquel y sodio. El contenido de ceniza es generalmente de 0,3 a 0,5%, y el contenido de vanadio desde 100 a 1000 partes por millón. Así pues, los electrodos hechos con esta materia prima están excluidos de ciertos usos industriales; en particular, no son enteramente satisfactorios para fabricar aluminio de alta pureza.

10

15

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un coque de petróleo que está sustancialmente exento de contaminantes metálicos y tiene bajo contenido de azufre, comprendiendo el procedimiento coquizar un residuo de alquitrán que hierve a una temperatura superior a 480°C (reducida a la presión atmosférica), obtenido craqueando con vapor de agua una fracción de destilado de hidrocarburo y separando por destilación los productos craqueados que hierven por debajo de 480°C (reducida a presión atmosférica).

20

25

El craqueado con vapor de agua es utilizado ampliamente como método de producir olefinas y otros productos no saturados para su uso en la industria petroquímica. Los

30

15.11.70

- 2 -

384068



19 NOV

materiales de alimentación para el craqueado con vapor de
agua son usualmente fracciones de destilados de petróleo
que hierven en el intervalo de 50-300°C. El material de
alimentación de destilado es craqueado en la fase de vapor
5 a temperaturas de entre 590°C y 880°C, y más preferible-
mente 650°C y 790°C, en presencia de 60-85 moles % de va-
por de agua. El tiempo de residencia del material de ali-
mentación en la zona de craqueado a alta temperatura de
un alambique de tubos de craqueado con vapor es del orden
10 de pocos segundos, después de lo cual los productos cra-
queados son enfriados, usualmente con un aceite de hidro-
carburo adecuado, y se separan hidrógeno, e hidrocarburos
saturados e insaturados normalmente gaseosos, de los pro-
ductos normalmente líquidos. Los productos normalmente lí-
15 quidos pueden ser fraccionados bajo presión atmosférica
para obtener materiales aromáticos adecuados para su em-
pleo, entre otras cosas, como gasolina, y los productos
más pesados pueden destilarse bajo vacío para obtener frac-
ciones de aromaticidad relativamente alta, que pueden ser
20 útiles como, por ejemplo, aceite de enfriamiento rápido
para enfriar los productos que salen del alambique de tu-
bos de craqueado con vapor. El residuo de esta destilación
a vacío es un alquitrán aromático que, hasta hora, se ha
considerado como producto de desecho y se ha quemado como
25 combustible, o como componente de un combustible.

Coquizando una fracción pesada de estos alquitranes,
por calentamiento a una elevada temperatura por medio de
las medidas usuales, se obtienen coque y productos voláti-
les. Se ha descubierto que en el transcurso de esta opera-
30 ción el azufre presente inicialmente en el alquitrán se



concentra con preferencia en los productos volátiles. Después de la eliminación de estos productos volátiles por destilación, se obtiene un coque cuyo contenido de azufre es más pequeño que el del alquitrán original. El contenido de azufre del coque así obtenido es igual a aproximadamente 0,8 veces el del alquitrán, lo que es algo sorprendente, ya que es sabido que la coquización de residuos de destilación de petróleo crudo produce coque cuyo contenido de azufre es igual a 1,8 veces el del residuo tratado.

5

10

Este fenómeno de la desulfuración térmica sólo tiene lugar con el alquitrán derivado de las operaciones de craqueado con vapor de agua.

15

Como el material de alimentación para el craqueado con vapor de agua son fracciones de destilado, el contenido de metal del alquitrán tratado según la invención es prácticamente nulo, y lo mismo ocurre con el coque derivado del mismo.

20

La coquización se efectúa por los medios usuales apropiados. En particular, es posible mantener el alquitrán a una temperatura de entre aproximadamente 400 y 550°C durante una a cinco horas. Esta operación puede efectuarse en particular en los reactores de coquización, y puede llevarse a cabo a una presión de aproximadamente 40 a 200 barías. Puede ser ventajoso trabajar bajo una atmósfera de hidrógeno.

25

También es posible aplicar el procedimiento conocido con el nombre de coquización en lecho fluidizado, descrito en particular en "Petroleum Refiner", 39, Nº 5, 157 (1960).

30

Por coquización se obtiene una mezcla de coque crudo



o natural y productos volátiles. Estos últimos se separan por cualquier medio adecuado, en particular por destilación. Puede ser ventajoso recircularlos para su fraccionamiento en mezcla con el efluente del horno de craqueado con vapor de agua.

La invención incluye el coque crudo obtenido por medio del procedimiento de la invención, y también el producto obtenido calcinando el coque crudo o natural.

La invención será ilustrada ahora por referencia a un ejemplo no limitativo, y haciendo referencia al dibujo anexo, que ilustra los componentes principales de una instalación para llevar a cabo la invención.

En el dibujo, el aparato comprende un horno de craqueado 1 provisto de una entrada 2 de hidrocarburo, una entrada 3 de vapor de agua, y una salida 4, que está conectada a una columna 5 de destilación primaria, en la que tiene lugar la separación de los productos de salida del horno. Esta columna 5 tiene las salidas usuales para los productos gaseosos, 6, naftas 7, gasoils 8, y además una tubería 9 de descarga de alquitrán. La tubería 9 alimenta una columna 10 de destilación secundaria (bajo vacío) para el alquitrán, y tiene unas salidas 11 y 12 para los productos que destilan respectivamente a aproximadamente 370°C y entre 370 y 480°C, estando estas temperaturas reducidas a la presión atmosférica. Una presión adecuada en la columna 10 es 40 mm. Hg. El efluente 13 de la columna 10 alimenta un horno 14 de coquización, cuya salida 15 está comunicada con dos reactores 16 y 17 para coquización retardada, y cuya salida común 18 puede comunicarse con una columna 5 para recircular productos volátiles. El coque crudo o natu-



ral se obtiene a la salida 19 de la tubería 15.

El coque crudo obtenido según la invención puede someterse a los tratamientos usuales de cocción o calcinación, y en particular permite fabricar electrodos adecuados para la preparación de aluminio de alta pureza.

El ejemplo siguiente, que se da como ilustración, pero en modo alguno en sentido restrictivo, mostrará mejor el objeto e importancia de la invención.

Ejemplo

Un gasoil se sometió a un craqueado con vapor de agua según los procedimientos conocidos, y los productos craqueados fueron fraccionados por destilación. El residuo recogido en las colas o parte inferior de la columna de vacío, que trabajaba a aproximadamente 40 mm. Hg, correspondía a un residuo a 480°C (temperatura calculada a la presión atmosférica). Este residuo tenía una densidad de 1,248 y un contenido de azufre de 4,65%.

300 g. de este residuo fueron coquizados en un autoclave de 1000 ml. bajo las condiciones siguientes:

	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>
Atmósfera	Nitrógeno	Hidrógeno
Presión inicial a 300°C (barias)	40	40
Presión final (barias)	132	125
Temperatura final, °C	425	435
Tiempo de tratamiento a aproximadamente 430°C, horas	3,5	4,5

Del producto de reacción se separaron productos gaseosos, productos líquidos que eran separables por extrac-

19 NO



ción con benceno, y coque crudo.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>	
	<u>Partes en peso</u>		
5	Carga (residuo del craqueado)	100	100
	Productos gaseosos	11,7	14,6
	Productos líquidos	3,3	11,4
	Coque crudo	85	84

10 Una determinación de azufre en las diferentes fracciones demuestra el fenómeno sorprendente de la desulfuración térmica del alquitrán sometido a craqueado con vapor de agua.

	<u>Azufre, % en peso</u>		
	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>	
15	Carga (residuo del craqueado)	4,65	
	Productos gaseosos	10,77	9,7
	Productos líquidos	4,22	8,7
	Coque crudo	3,82	3,68

20 Como se indicó anteriormente, un alquitrán coquizado tiene usualmente un contenido de azufre de aproximadamente 1,8 veces el del residuo de alquitrán del que se deriva; como el coque de la presente invención tiene un contenido de azufre de aproximadamente 0,8 veces el del alquitrán del que se deriva, es evidente que la presente invención pro-

25 porciona un método de transformar un material de bajo valor intrínseco, los residuos de alquitrán de las operaciones de craqueado con vapor de agua, en un coque crudo de alta calidad.

El coque crudo fué sometido a ensayos de cocción por



19

calcinación a 950°C y a 1350°C. Se obtuvieron los resultados siguientes, de los que se deduce evidentemente que tiene lugar una desulfuración adicional durante la cocción.

	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>
5 Residuo a 950°C (% en peso)	93,76	91,04
Contenido de azufre del residuo a 950°C, % en peso	3,43	3,25
Residuo a 1350°C, % en peso	90,30	86,9
10 Contenido de azufre del residuo a 1350°C, % en peso	3,30	3,18

Se observar que el contenido de azufre del producto final es aún más bajo que el del coque crudo.

15 Se entiende que en el procedimiento y en el aparato descritos e ilustrados es posible hacer modificaciones y variantes técnicamente equivalentes, sin apartarse del objeto de la invención, que está definido en las reivindicaciones anexas.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 2 de Octubre de 1969, bajo el núm. 6933718, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-

15.11.70

384068



19 NOV

sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para producir coque de petróleo que está sustancialmente libre de contaminantes metálicos y con bajo contenido de azufre, caracterizado porque comprende coquizarse un residuo de alquitrán que hierve a una temperatura superior a 480°C (reducida a la presión atmosférica), derivado de craqueo con vapor de agua de una fracción destilada de hidrocarburos, y separar por destilación 10 los productos craqueados que hierven por debajo de 480°C (reducido a la presión atmosférica).

15 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el alquitrán es un residuo de vacío que hierve a una temperatura superior a 480°C por debajo de una presión de 40 mm de Hg.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que la fracción destilada de hidrocarburos hierve dentro del margen del gasoil.

20 4º.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que la coquización del alquitrán se efectúa a una temperatura de 400 hasta 550°C por un periodo de 1 a 5 horas.

25 5º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 en que la coquización se efectúa a una presión de 40-200 barías.

30 6º.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en que la coquización se efectúa en un lecho fluidificado.

7º.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera

15.11.70



de las reivindicaciones precedentes en que el coque bruto obtenido del procedimiento de coquización es calcinado cualquier material volátil potencial y para dejar un residuo de coque sustancialmente puro.

5 82.- Procedimiento para producir coque de petróleo.

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

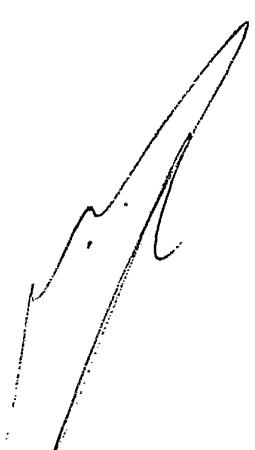
10 Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 NOV. 1970

P.A.

Alberto de la Cruz
Por Poder.



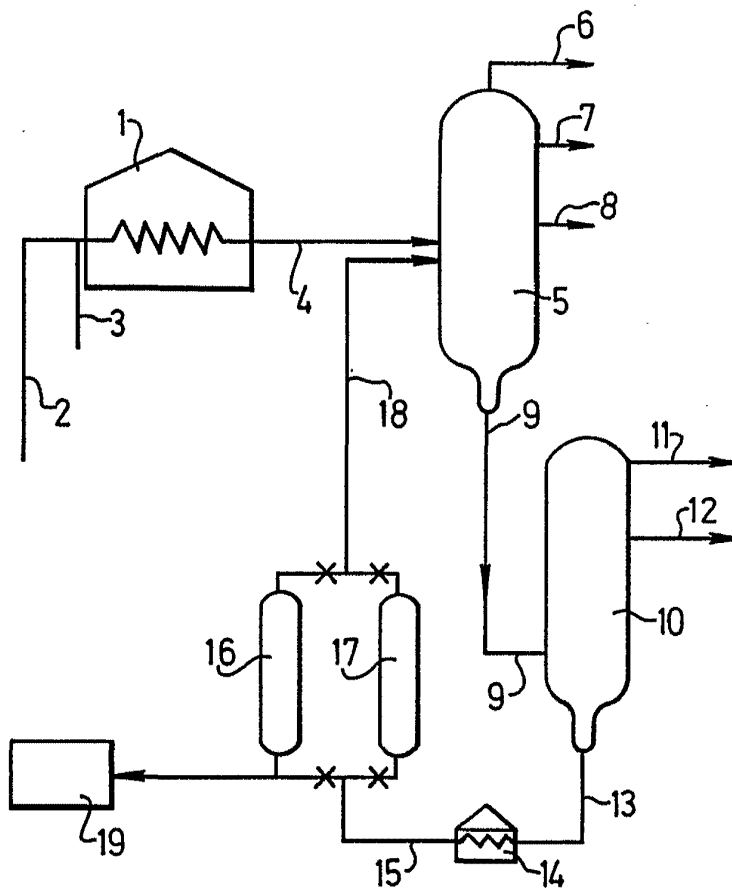
AVS.15.17

- 10 -

384068

384068

19



Alberto ...
Per ...