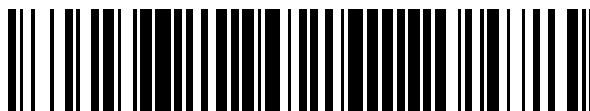


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 007**

51 Int. Cl.:  
**C10G 17/04** (2006.01)  
**C10G 31/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03749221 .2**  
96 Fecha de presentación: **28.08.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1530620**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.05.2005**

54 Título: **Aditivos para mejorar la retirada de metales y aminas en procedimientos de desalado en refinerías**

30 Prioridad:  
**30.08.2002 US 407139 P**  
**27.08.2003 US 649921 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.06.2012**

73 Titular/es:  
**BAKER HUGHES INCORPORATED**  
**2929 ALLEN PARKWAY SUITE 2100**  
**HOUSTON, TX 77019, US**

72 Inventor/es:  
**NGUYEN, Tran, M.;**  
**KREMER, Lawrence, N. y**  
**WEERS, Jerry, J.**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 383 007 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

Aditivos para mejorar la retirada de metales y aminos en procedimientos de desalado en refinerías.

### Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a métodos para separar emulsiones de hidrocarburos y agua, y más particularmente se refiere a métodos para transferir metales y/o aminos a una fase acuosa en un procedimiento de rotura de una emulsión.

### Antecedentes de la Invención

En una refinería de petróleo, se ha puesto en práctica durante muchos años el desalado de crudo de petróleo. El crudo habitualmente se contamina a partir de varias fuentes, incluyendo, pero no limitadas necesariamente a:

- 10
- Contaminación con salmuera en el crudo de petróleo como resultado de la salmuera asociada con el petróleo en el terreno;
  - Minerales, arcilla, limo y arena procedentes de la formación alrededor de la perforación del pozo petrolífero;
  - Metales, incluyendo calcio, zinc, silicio, níquel, sodio, potasio, etc.;
- 15
- Compuestos que contienen nitrógeno tales como aminos usadas para lavar H<sub>2</sub>S de corrientes gaseosas de refinería en unidades de tratamiento con amina, o de aminos usadas como neutralizadores en sistemas de corrientes superiores de unidades de tratamiento de crudo, y también de eliminadores de H<sub>2</sub>S usados en el campo petrolífero; y
  - Sulfuros de hierro y óxidos de hierro resultantes de la corrosión de tuberías y recipientes durante la producción, el transporte y el almacenamiento.

20 El desalado es necesario antes del procesamiento adicional para retirar estas sales y otros materiales inorgánicos que de otro modo podrían provocar ensuciamiento y depósitos en el equipo cambiador de calor aguas abajo y/o formar sales corrosivas perjudiciales para el equipo de procesamiento del crudo de petróleo. Además, estos metales pueden actuar como venenos para los catalizadores usados en unidades de refinería aguas abajo. El desalado eficaz del crudo de petróleo puede ayudar a minimizar los efectos de estos contaminantes sobre la unidad de  
25 tratamiento de crudo y operaciones aguas abajo. Las operaciones apropiadas de la desaladora proporcionan los siguientes beneficios al refinador:

- Corrosión reducida de la unidad de tratamiento de crudo.
  - Ensuciamiento reducido del sistema de precalentamiento del crudo.
  - Potencial reducido de daño a las columnas de destilación.
- 30
- Costes de energía reducidos.
  - Contaminación reducida de procedimientos aguas abajo y productos.

35 El desalado es la resolución de una emulsión natural de agua que acompaña al crudo de petróleo al crear otra emulsión en la que aproximadamente 5 por ciento con relación al agua de lavado se dispersa en el petróleo usando una válvula de mezcladura. La mezcla en emulsión se dirige a un recipiente desalador que contiene una serie paralela de placas cargadas eléctricamente. Bajo esta disposición, la emulsión de petróleo y agua se expone al campo eléctrico aplicado. Se forma un dipolo inducido sobre cada gotícula de agua dentro de la emulsión que provoca atracción electrostática y la coalescencia de las gotículas de agua en gotículas cada vez mayores. Finalmente, la emulsión se resuelve en dos fases separadas - la fase petrolífera (capa superior) y la fase acuosa (capa inferior). Las corrientes de crudo de petróleo desalado y agua afluyente se descargan separadamente desde la  
40 desaladora.

45 Todo el procedimiento de desalado es un procedimiento de flujo continuo en oposición a un procedimiento discontinuo. Normalmente, los aditivos químicos se inyectan antes de la válvula de mezcladura para ayudar a resolver la emulsión de petróleo/agua además del uso de coalescencia electrostática. Estos aditivos permiten eficazmente que las gotículas de agua pequeñas sufran coalescencia más fácilmente al disminuir la tensión interfacial petróleo/agua.

- 5 El crudo de petróleo que contiene un alto porcentaje de sólidos en partículas puede complicar el procedimiento de desalado. Los sólidos en partículas, por naturaleza, preferirían transferirse a la fase acuosa. Sin embargo, muchos de los sólidos en un crudo de petróleo procedente de un campo salen en emulsiones de agua en petróleo compactas. Esto es, los sólidos humedecidos con petróleo en una alta concentración en el crudo pueden ayudar a formar emulsiones de petróleo y agua compactas que son difíciles de resolver. Estas emulsiones compactas a menudo se denominan "fango" y pueden existir como una capa entre las fases petrolífera y acuosa separadas. La capa de fango dentro del recipiente desalador puede crecer hasta tal extensión que algo de ella se descargue inadvertidamente con la fase acuosa. Esto es un problema para la planta de tratamiento de aguas residuales ya que la capa de fango todavía contiene un alto porcentaje de petróleo emulsionado no resuelto.
- 10 Según se menciona, muchos de los sólidos encontrados durante el desalado de crudo de petróleo consisten en hierro, lo más comúnmente como hierro en partículas tal como óxido de hierro, sulfuro de hierro, etc. Otros metales que se retiran deseablemente incluyen, pero no se limitan necesariamente a, calcio, zinc, silicio, níquel, sodio, potasio y similares, y típicamente está presente un número de estos metales. Algunos de los metales pueden estar presentes en una forma soluble. Los metales pueden estar presentes en formas inorgánicas u orgánicas. Además de complicar el funcionamiento de la desaladora, el hierro y otros metales son particularmente problemáticos para el procesamiento aguas abajo adicional. Esto incluye la operación de cocción ya que el hierro y otros metales que permanecen en el hidrocarburo procesado dan una calidad de coque inferior. La retirada de los metales del crudo de petróleo tempranamente en las etapas de procesamiento de hidrocarburos se desea para dar finalmente coque de alta calidad así como para limitar los problemas de procesamiento de corrosión y ensuciamiento.
- 15
- 20 Se han realizado varios enfoques de tratamiento para reducir los niveles de metales totales y estos se centran todos en la retirada de metales en la unidad desaladora. Normalmente, la desaladora solo retira sales inorgánicas solubles en agua tales como cloruros sódico o potásico. Algunos crudos de petróleo contienen sales ácidas orgánicas metálicas insolubles en agua tales como naftenato cálcico y naftenato de hierro, que son solubles o están dispersadas como materia fina en partículas en el petróleo pero no en agua.
- 25 US 5.080.779 divulga un método para disminuir el contenido de formas solubles e insolubles de hierro de crudo de petróleo usando quelantes solubles en agua. Los quelantes usados incluyen ácido cítrico.

30 Así, sería deseable desarrollar una composición y un método que la empleara que hicieran que la mayoría o la totalidad de los metales en el crudo de petróleo se transfirieran desde la fase petrolífera en una operación en desaladora, con poco o ningún arrastre de petróleo en la fase acuosa. En el pasado se han usado resinas de nonilfenol como aditivos desaladores, pero estos materiales han caído bajo sospecha como posibles miméticos hormonales y son ineficaces por sí mismos para retirar metales tales como calcio o hierro.

#### Sumario de la invención

- De acuerdo con esto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método que transfiera una gran parte de los metales y/o las aminas en el crudo de petróleo a la fase acuosa en una operación en desaladora.
- 35 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para transferir metales y/o aminas desde un hidrocarburo hasta una fase acuosa en una operación de rotura de emulsión sin llevar a cabo arrastre de petróleo a la fase acuosa.

40 Para cumplir estos y otros objetivos de la invención, se proporciona, en una forma, un método para transferir metales y/o aminas desde una fase hidrocarbonada hasta una fase acuosa de acuerdo con la reivindicación 1. El método implica añadir a una emulsión de un hidrocarburo y agua una cantidad eficaz de una composición para transferir metales y/o aminas desde una fase hidrocarbonada hasta una fase acuosa que contiene al menos un hidroxácido soluble en agua. El hidroxácido soluble en agua es ácido glucónico o un alfa-hidroxácido C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, o una sal amónica o sal de metal alcalino de estos hidroxácidos, o sus mezclas. La emulsión se resuelve a continuación en una fase hidrocarbonada y una fase acuosa, donde al menos una porción de los metales y/o las aminas se ha transferido a la fase acuosa. Esto se consigue al convertir la sal insoluble en agua, tal como naftenato cálcico, en una sal soluble en agua tal como glicolato cálcico.

45

#### Breve Descripción del Dibujo

La Figura es un gráfico de diversas aminas y amoníaco que se someten a reparto a través de las desaladoras como una función del pH.

#### Descripción Detallada de la Invención

50

Los inventores han descubierto que la adición de ácido glicólico (ácido hidroxiacético) y otros hidroxácidos solubles en agua según se definen en la reivindicación 1 a un crudo de petróleo puede reducir significativamente la cantidad

de calcio y otros metales y/o aminas en el hidrocarburo cuando se hace pasar a través de una desaladora en una refinería. Los inventores han comparado el desalado "normal" con un crudo de petróleo de referencia que contiene cantidades de calcio superiores a las normales y han encontrado una retirada de calcio mínima. La adición de ácido glicólico en niveles de hasta una relación 5:1 con calcio da como resultado un contenido mucho menor de metales y/o amino del petróleo desalado. Los niveles de metales diferentes al calcio tales como hierro, zinc, silicio, níquel, sodio y potasio también se reducen. La retirada de hierro en partículas en la forma de óxido de hierro, sulfuro de hierro, etc. es una realización no limitativa específica de la invención. Por "retirar" los metales y/o las aminas del hidrocarburo o crudo se entiende todos y cada uno del reparto, el secuestro, la separación, la transferencia, la eliminación, la división, la retirada de uno o más metales del hidrocarburo o crudo en cualquier extensión.

Al ser un aditivo acuoso, el ácido glicólico se añade típicamente al agua de lavado en la desaladora. Esto mejora la distribución del ácido en el petróleo, aunque la adición a la fase acuosa no debe verse como un requisito para que funcione la composición de la invención.

La invención hace avanzar la tecnología al retirar material inorgánico del crudo de petróleo sin descargar ningún petróleo o emulsión a la planta de tratamiento de residuos.

En esta invención, se entenderá que los metales incluyen, pero no se limitan necesariamente a, los de los Grupos IA, IIA, VB, VIII, IIB y IVA de la Tabla Periódica (versión CAS). En otra realización no limitativa, los metales incluyen, pero no se limitan necesariamente a, calcio, hierro, zinc, silicio, níquel, sodio, potasio, vanadio y sus combinaciones. En particular, el níquel y el vanadio son venenos conocidos para los catalizadores usados en unidades de craqueo catalítico de fluidos (FCCU) aguas abajo.

Las aminas retiradas de acuerdo con el método de esta invención pueden incluir, pero no se limitan necesariamente a, monoetanolamina (MEA); dietanolamina (DEA); trietanolamina (TEA); N-metiletanolamina; N,N-dimetiletanolamina (DMEA); morfolina; N-metilmorfolina; etilendiamina (EDA); metoxipropilamina (MOPA); N-etilmorfolina (EMO); N-metiletanolamina, N-metildietanolamina y sus combinaciones.

Los hidroxiácidos que se definen en la presente memoria no incluyen el ácido acético. El ácido acético se ha usado a veces también para retirar metales, pero tiene una alta solubilidad en petróleo y tiende a permanecer con el hidrocarburo que viene de la desaladora. La acidez del ácido acético puede provocar entonces problemas de corrosión en la unidad de tratamiento de crudo. Los hidroxiácidos solubles en agua usados en la presente invención son mucho más solubles en agua y no se repartirán tanto en el crudo de petróleo, reduciendo así los problemas aguas abajo. También son menos volátiles y no se destilan en el sistema de salida superior de la unidad de tratamiento de crudo donde pueden incrementar los grados de corrosión cuando se combinan con el agua habitualmente presente en esta zona.

El hidroxiácido soluble en agua usado en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en ácido glucónico y alfa-hidroxiácidos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, tales como ácido glicólico, y sus mezclas. En una realización no limitativa de la invención, no se incluye el ácido láctico. El ácido glucónico es CH<sub>2</sub>OH(CHOH)<sub>4</sub>COOH.

En particular, la definición de hidroxiácidos solubles en agua incluye una sal amónica y sales de metales alcalinos (p. ej. sales sódicas y potásicas, etc.) de estos hidroxiácidos, solas o en combinación con los otros hidroxiácidos solubles en agua mencionados. Tales sales se formarían en el agua de lavado de la desaladora a medida que el pH del sistema se ajustara con ajustadores de pH tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco y similares.

En otra realización no limitativa, los hidroxiácidos solubles en agua no incluyen ácido málico, ácido tartárico ni ácido láctico.

En otra realización no limitativa más de la invención, pueden usarse ácido glicólico y ácido glucónico para retirar calcio y aminas de crudo de petróleo.

Se espera que los hidroxiácidos solubles en agua se usen junto con otros aditivos, incluyendo, pero no necesariamente limitados a, inhibidores de la corrosión, demulsionantes, ajustadores del pH, quelantes de metales, inhibidores de incrustaciones, disolventes hidrocarbonados, y mezclas de los mismos, en un procedimiento comercial. Los quelantes de metales son compuestos que se complejan con metales para formar quelatos. En particular, se usan ácidos minerales ya que la retirada de metales se realiza mejor a un pH ácido. El uso de combinaciones de hidroxiácidos solubles en agua, particularmente ácido glicólico o ácido glucónico, y ácidos minerales puede dar la mejor economía en una aplicación comercial. Ácidos minerales adecuados para el uso junto con los hidroxiácidos solubles en agua de esta invención incluyen, pero no se limitan necesariamente a, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fosforoso y sus mezclas. El método de esta invención se pone en práctica en un procedimiento de desalado de refinería que implica lavar la emulsión de crudo con agua de lavado. La cantidad de ácido mineral usada es suficiente para disminuir el pH del agua de lavado hasta 6 o

menos. Según se apunta anteriormente, en algunas realizaciones de la invención, puede ser necesario o preferirse disminuir el pH del agua de lavado hasta 5 o menos, alternativamente hasta 4 o menos. Se espera que los hidroxiacidos solubles en agua (y sus sales) sean útiles a lo largo de un amplio intervalo de pH, aunque en algunas situaciones puede ser necesario o deseable ajustar el pH para alcanzar la transferencia o separación de contaminantes deseada.

Se apreciará que las proporciones necesarias, eficaces o deseadas del hidroxiacido y el ácido mineral serán difíciles de predecir por adelantado, ya que estas proporciones o dosificaciones dependen de un número de factores, incluyendo, pero no limitados necesariamente a, la naturaleza del hidrocarburo, la concentración de la especie metálica y la amina que han de retirarse, las condiciones de presión y temperatura del método, el hidroxiacido y el ácido mineral particulares usados, etc. En general, cuanto más de una especie, tal como calcio, vaya a ser retirado, más ácido reactivo debe añadirse. Puesto que están afectadas muchas especies no deseables, un procedimiento de retirada de metales satisfactorio puede requerir más ácido reactivo sobre una base estequiométrica que lo que estaría indicado por la concentración solo de la especie elegida. Por lo tanto, puede ser insuficiente añadir solamente suficiente ácido para llevar el pH por debajo de 6. No obstante, para dar algún sentido de las proporciones que pueden usarse, en una realización no limitativa de la invención, la composición puede comprender hasta 1% en peso de hidroxiacido soluble en agua; y hasta 20% en peso de ácido mineral, preferiblemente de 1 a aproximadamente 100% en peso de hidroxiacido soluble en agua; y de aproximadamente 1 a 20% en peso de ácido mineral, y lo más preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 85% en peso de hidroxiacido soluble en agua; y de aproximadamente 15 a aproximadamente 75% en peso de ácido mineral.

La combinación de aditivos de esta invención se inyecta en el agua de lavado antes de la válvula de mezclado en forma neta o diluida con agua, alcohol o un disolvente similar adecuado para mantener todos los componentes aditivos en solución. La cantidad de disolvente usada puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 95% en peso, basado en la composición total, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 10% en peso.

La concentración de la composición de combinación de aditivos de esta invención que ha de usarse en el crudo de petróleo para ser eficaz es muy difícil de predecir por adelantado ya que depende de múltiples factores interrelacionados incluyendo, pero no limitados a, la composición del crudo, la condiciones de desalado (temperatura, presión, etc.), el caudal del crudo y su tiempo de permanencia en la desaladora, entre otros. La proporción del hidroxiacido soluble en agua activo que se usa en el crudo (sin incluir ningún disolvente o ácido mineral) varía de 1 a 2000 ppm en peso, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso, y dependerá de la concentración de la especie metálica que ha de retirarse. El hidroxiacido orgánico reacciona estequiométricamente con la especie de organometal y/o amina que ha de retirarse. Así, debe añadirse una cantidad equivalente de hidroxiacido orgánico en comparación con la concentración de la especie metálica que ha de retirarse. Un ligero exceso del ácido asegurará que la reacción llegue a la terminación. En una realización no limitativa de la invención, la cantidad de hidroxiacido soluble en agua es estequiométrica con la cantidad de metales y/o aminas presente, o mayor que estequiométrica. Por razones económicas, la refinería puede elegir dejar algo de la especie de metal y/o amina en el crudo con un nivel aceptablemente bajo de contaminación del hidrocarburo. En esos casos, el nivel de tratamiento de los hidroxiacidos puede reducirse de forma correspondiente.

Lo más preferido, por supuesto, es que en la práctica de esta invención no haya arrastre de petróleo en la fase acuosa, y que al menos el arrastre de petróleo se minimice. Además, aunque se prefiere que la totalidad de los metales y/o aminas se transfieran a la fase acuosa, en una teoría no limitativa de la invención, algo de los metales y/o aminas puede transferirse desde la fase petrolífera hacia el fango. Esta proporción de metales y/o aminas se retira a continuación cuando el fango se depura.

También es lo más preferido, por supuesto, que en la práctica de esta invención la totalidad de los metales y/o aminas se transfiera a la fase acuosa. En otra realización no limitativa de la invención, 25% o menos de metal y/o amina está presente en la fase hidrocarbonada después del desalado, preferiblemente queda 20% o menos de metal y/o amina, lo más preferiblemente solo queda 10% o menos. En algunos casos, la refinería puede elegir dejar porcentajes superiores de contaminantes de metal y/o amina en el crudo si se juzga que los efectos perjudiciales son económicamente aceptables.

La invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos, que no están destinados a limitar la invención, sino que en cambio la aclaran adicionalmente.

El siguiente Método de Ensayo con Aparato de Deshidratación con Desalado Electrostático (EDDA) se empleó para rastrear posibles composiciones de la combinación. El EDDA es un dispositivo de ensayo de laboratorio para simular el procedimiento de desalado.

#### Método de Ensayo con EDDA

1. Añádanse 800, 600 o 400 ml de crudo de petróleo que ha de ensayarse menos el porcentaje de agua de lavado

(dependiendo del número de tubos que tenga el EDDA) a un mezclador de Waring.

2. Añádase el porcentaje requerido de agua de lavado al mezclador para llevar el volumen total hasta 800, 600 o 400 ml.
3. Mézclase a una velocidad de 50% (en el Variac) durante 30 segundos. La velocidad puede reducirse si el  $\Delta P$  en la válvula de mezcladura es bajo.
4. Viértase la mezcla en los tubos del EDDA justo hasta por debajo de la línea de 100 ml.
5. Colóquense los tubos en el bloque de calentamiento del EDDA que está a la temperatura de ensayo deseada (99°C).
6. Añádase la cantidad deseada de demulsionante, en ppm, a cada tubo. Con todos los tubos, debe probarse un blanco con propósitos de comparación.
7. Colóquese el electrodo superior de rosca en los tubos y déjese que las muestras se calienten durante aproximadamente 15 minutos.
8. Apriétense los tapones y agítense cada tubo 100-200 veces y colóquese de nuevo en el bloque de calentamiento para recalentar durante cinco minutos.
9. Colóquese la cubierta de los electrodos sobre los tubos y fíjese en su lugar. Asegúrese que haya buen contacto entre la cubierta y los tapones de electrodo.
10. Gradúese el tiempo durante cinco minutos y póngase en marcha a 1500-3000 voltios, dependiendo de los requisitos del ensayo.
11. Al final de los cinco minutos, extraíganse los tubos y compruébese el porcentaje de gotas de agua. Compruébese además la calidad de la interfase y la calidad del agua y regístrese.
12. Repítanse las etapas 9, 10 y 11 hasta que se alcance el tiempo de permanencia total deseado.
13. Determínense los mejores candidatos y efectúese un ensayo de deshidratación sobre esas muestras.
  - a) Llénese en número deseado de tubos de centrifuga de 12,5 ml hasta la marca de 50% con xileno.
  - b) Úsese una jeringa de vidrio para extraer 5,8 ml de muestra de crudo deshidratada desde el nivel deseado del tubo y mézclase con el xileno en los tubos de centrifuga.
  - c) Centrifúguense los tubos a 2000 rpm durante 4 minutos.
  - d) Compruébese la cantidad de agua, emulsión y sólidos que están presentes en el fondo del tubo y regístrese.

#### ANÁLISIS DE CALCIO

- Después de completar el ensayo con EDDA, úsese una jeringa de vidrio y una cánula (larga, aguja de diámetro ancho), para extraer dos partes alícuotas de 20 ml del crudo de petróleo desalado con EDDA. Aspírese el petróleo a un nivel en el tubo del EDDA que esté 25 ml y 70 ml por debajo de la superficie del petróleo. Las dos muestras (fracción superior y fracción superior) se analizan cada una con respecto a la concentración de calcio mediante cualquier método apropiado (digestión de cenizas húmedas o con microondas, acidificación, dilución, análisis de AA o ICP). Un procedimiento similar se usaría para generar muestras petrolíferas y acuosas que podrían analizarse mediante cromatografía iónica con respecto a otros contaminantes tales como sales de amina.

El crudo de petróleo usado procedía de un país africano y tiene un alto contenido de calcio.

Aditivo A = 70% de ácido glicólico, resto agua. (Comparativo)

- Aditivo B = Una combinación de ácido glicólico, ácido fosfórico (ajustador del pH), un compuesto piridínico de amonio cuaternario (inhibidor de la corrosión), un oxialquilato de dinonilfenol/óxido de etileno (codisolvente), alcohol isopropílico y agua. (Invención)

ES 2 383 007 T3

TABLA I

Muestra A - Crudo al 100%

Crudo de Petróleo Desalado*						
Ej.	Metal	Aditivo	Crudo de Petróleo Bruto, ppm	Fase superior, ppm	Interfase, ppm	Fase Acuosa, ppm
1	Calcio	A	370	30	31	1700
2	"	B	370	76	76	1210
3	Hierro	A	60	14	15	113
4	"	B	60	26	27	8
5	Zinc	A	35	6	4	163
6	"	B	35	17	16	34
7	Silicio	A	37	<2	<2	6
8	"	B	37	<2	2	7
9	Níquel	A	8	9	9	<2
10	"	B	8	9	10	<2
11	Sodio	A	97	9	10	416
12	"	B	97	13	12	404
13	Potasio	A	789	31	32	4030
14	"	B	789	34	32	3900

\* Fase Superior = 20 ml de muestra tomados en la marca de 75 ml de un tubo de ensayo del EDDA de 100 ml.

Interfase = 20 ml de muestra de petróleo tomada cerca de la interfase petróleo/agua presente en el tubo de ensayo del EDDA.

TABLA II

Muestra B - 20% de Combinación de Crudo con Alto Contenido de Calcio

Crudo de Petróleo Desalado*						
Ej.	Metal	Aditivo	Crudo de Petróleo Bruto, ppm	Fase superior, ppm	Interfase, ppm	Fase Acuosa, ppm
15	Calcio	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
18	"	B	58	8	5	362
17	Hierro	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
18	"	B	10	2	<2	3,6
19	Zinc	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
20	"	B	6	5	22	32
21	Silicio	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
22	"	B	<2	11	20	2
23	Níquel	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
24	"	B	2	3	3	<2
25	Sodio	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
26	"	B	17	15	8	113
27	Potasio	A	Emulsión	Emulsión	Emulsión	Emulsión
28	"	B	79	3	4	91

5 A partir de los datos presentados anteriormente puede observarse que el hidroxiaácido soluble en agua usado (ácido glicólico) retiraba o transfería eficazmente una variedad de metales de la fase petrolífera a la fase acuosa. El método de la Invención era particularmente eficaz sobre los metales de alto contenido tales como calcio y potasio.

10 Las Tablas III-VI comparativas proporcionan datos adicionales que muestran la transferencia de diversos metales desde una fase hidrocarbonada a una fase acuosa usando hidroxiaácidos solubles en agua. Los diversos componentes se definen como sigue (todas las proporciones son porcentajes en volumen):

Aditivo C 70% de ácido glicólico, 30% de agua

Aditivo D 75% de Aditivo C, 20% de inhibidor de incrustaciones de polímero de ácido acrílico (que solo se denomina SI1), 1,8% de inhibidor de la corrosión de sal de amonio cuaternario de alquilpiridina y 3,2% de tensioactivo de alquilfenol oxialquilado

15 Aditivo E 72% de compuesto de control de incrustaciones/ajustador del pH de ácido fosforoso, 14% de polialquilenamina oxialquilada y 14% de SI1.

Aditivo F 10% de ácido oxálico, 20% de ácido tioglicólico, 10% de ácido glicólico, 1,5% de inhibidor de la corrosión de sal de amonio cuaternario de alquilpiridina y 58,5% de agua.

20 DA a DF indican los Demulsionantes A a F, que son todos diversos demulsionantes de resina de alquilfenol oxialquilada. Cuando se usan junto con un aditivo de esta invención, pueden abreviarse, tal como DA/D que indica que el Demulsionante A se usa junto con el Aditivo D en la relación en ppm dada en la siguiente columna.

SI2 Inhibidor de Incrustaciones 2 que contiene sal diamónica de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

SI3 Inhibidor de Incrustaciones 3 que contiene un inhibidor de incrustaciones de aminofosfonato.

25 SRA1 Aditivo de Retirada de Incrustaciones 1, que es una combinación de un inhibidor de la corrosión de sal de amonio cuaternario de alquilpiridina (igual que en el Aditivo D) con ácido fosfórico, ácido glicólico y un demulsionante.



Resultados del Ensayo con EDDA, Ejemplos 29-40 (Comparativos)

TABLA III

Ej	Condición del Ensayo	Muestra de Ensayo	Adi-tivo	Dosis (ppm)	Análisis de Metales															
					Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn	Al	Sb	Ba	V	Pb	Mn	Ni	Si	P
29	EDDA, 10% Agua Lav. destilada	Cruído A	C	1000 (en agua)	2.3	11.5	<1	85	51	<2	40.0	1.5	15	2.7	<1	8	10	10.0	1.3	8
		Petróleo Superior			2.5	8.5	<1	86	40	<2	31.0	1.0	15	2.4	<1	8	8	8.0	<1	8
		Interfase			443	4400	21.9	1550	2.7	<0.1	3.7	0.3	<0.1	30.4	<0.1	0.5	18.2	0.2	5.5	<0.1
		Agua																		
30			ácido láctico	1000 (en agua)	2.4	6.3	<1	37	38	<2	30.0	1.2	14	2.4	<1	7	6	8.0	<1	7
		Petróleo Superior			1	8.5	<1	37	38	<2	30.0	1.1	20	2.2	<1	10	6	8.0	<1	11
		Interfase			388	4170	22.1	1610	5.5	<0.1	8.8	0.5	<0.1	32.3	<0.1	0.6	28.4	0.3	5.3	0.1
		Agua																		
31			Blanco	Nada	184	785	4	308	49	<2	30.0	8.0	14	8.5	<1	8	11	7.0	10	8
32			C	2000 (en agua)	5	19	<3	24	16	<0.5	2.0	1.2	<0.5	0.7	<0.5	11.7	0.6	8.8	30.7	<2
		Petróleo Superior			5	20	<3	24	16	<0.5	2.0	1.0	<0.5	0.7	<0.5	7.9	0.6	9.0	7.1	<2
		Interfase			425	4670	24	1640	83.8	0.2	182.0	1.5	0.4	33.8	0.2	3.1	56.4	1.0	5.5	2.2
		Agua																		
33			Blanco	Nada	87	818	5.8	363	88.8	<0.5	32.0	11.4	<0.5	8.4	<0.5	8.8	12.2	8.4	15.8	2.8
34			SRA1	2000 (en agua)	13	34		76	28		17.0			2	83	3	9.0			88
		Petróleo Superior			12	32		76	27		16.0			2	88	3	10.0			91
		Interfase			404	3900	21	1210	8		34.0			8		33				1300
		Agua																		
35			S12		11	14		182	29		7.0			8	80		12.0			9
		Petróleo Superior			7	10		181	28		2.0			5	84		9.0			8
		Interfase			414	4000	20	858	82		164.0			11	4		58			8
		Agua																		
36			C		9	31		30	14		6.0			5	94		9.0			5
		Petróleo Superior			10	32		31	15		4.0			4	86		9.0			4
		Interfase			418	4030	22	1700	113		169.0	2.0		31	4		57			3
		Agua																		
37			S13		15	60		276	49		38.0			5	82		8.0			14
		Petróleo Superior			15	60		281	51		39.0			5	85		8.0			14
		Interfase			440	4180		538						13			10.0			7
		Agua																		7
38			Blanco	Nada	87	789	4	370	60		35.0	8.0		8	48		6.0			3
39			SRA1	2000 (en agua)	15	3		8	2		5.0			8	73		3.0			11
		Petróleo Superior			8	4		6			22.0			59			3.0			11
		Interfase			113	81	6	362	3.6		32.0			12			20			5
		Agua																		2
40			Blanco	Nada	17	79		58	10		6.0				37		2.0			2
		Petróleo																		518

TABLA IV  
Resultados del Ensayo con EDDA, Ejemplos 41-54 (Comparativos)

Ej.	Condición del Ensayo	Muestra de Ensayo	Aditivo	Dosis (ppm)	Análisis de Metales																		
					Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn	Al	Pb	Ba									
41	EDDA 10% A.L.D	Crudo A	DA	15	5,8	17,1	<5	371	59	<5	38,0	4,0	<5	27	<5	13	13	10,0	14	27	<5	3	4
42	.	.	DB	15	628	<5	210	60	<5	39,0	5,0	<5	22	<5	8	10	10,0	14	22	<5	3	3	
43	.	.	DC	15	705	<5	394	60	<5	39,0	5,0	<5	33	<5	8	10	10,0	14	33	<5	3	3	
44	.	.	DD	15	578	<5	443	89	<5	39,0	4,0	<5	33	<5	8	10	10,0	14	33	<5	3	3	
45	.	.	DE	15	8	27	<5	183	67	<5	36,0	4,0	<5	33	<5	8	10	10,0	14	33	<5	3	3
46	.	.	Blanco	Nada	698	<5	234	57	<5	35,0	4,0	<5	21	<5	8	10	10,0	14	21	<5	3	3	
47	.	Crudo B	DA	15	612	<5	368	55	<5	35,0	4,0	<5	20	<5	8	10	10,0	14	20	<5	3	3	
48	.	.	DB	15	650	<5	216	54	<5	35,0	4,0	<5	24	<5	8	10	10,0	14	24	<5	3	3	
49	.	.	DC	15	4	850	<5	40	7	<5	6,0	4,0	<5	17	<5	8	10	6	17	<5	3	3	
50	.	.	DD	15	147	<5	143	6	<5	6,0	4,0	<5	7	<5	8	10	10,0	14	7	<5	3	3	
51	.	.	DE	15	5	882	<5	41	6	<5	6,0	4,0	<5	21	<5	8	10	6	21	<5	3	3	
52	.	.	Blanco	Nada	134	<5	128	6	<5	6,0	4,0	<5	21	<5	8	10	10,0	14	21	<5	3	3	
53	.	Crudo C	C	50	5	948	<5	39	7	<5	6,0	4,0	<5	23	<5	8	10	6	23	<5	3	3	
54	.	.	Blanco	Nada	147	<5	140	41	6	<5	6,0	4,0	<5	0,5	<5	8	10	6	0,5	<5	3	3	
					4	<5	41	6	<5	6,0	4,0	<5	22	<5	8	10	10,0	14	22	<5	3	3	
					6	<5	140	6	<5	6,0	4,0	<5	0,4	<5	8	10	10,0	14	0,4	<5	3	3	
					146	<5	48	6	<5	6,0	4,0	<5	23	<5	8	10	10,0	14	23	<5	3	3	
					130	<5	122	6	<5	6,0	4,0	<5	0,5	<5	8	10	10,0	14	0,5	<5	3	3	
					3	<5	4	2	<5	<5	<5	<5	1,0	<5	<5	<5	6,0	<5	<5	<5	<5	<5	
					4	<5	3	5	<5	1,0	1,0	<5	6,0	<5	<5	<5	6,0	<5	<5	<5	<5	<5	
					690	42	31	174	124	<5	6,0	2,0	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
					46	4	3	14	22	<5	2,0	2,0	<5	<5	<5	<5	6,0	<5	<5	<5	<5	<5	

TABLA V  
Resultados del Ensayo con EDDA, Ejemplos 55-67 (Comparativos)

Ej	Condición del Ensayo	Muestra de Ensayo	Aditivo	Dosis (ppm)	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn	Análisis de Metales									
												Al	Pb	Ba	V	Pb	Mn	Ni	Si	P	
55	EDDA 4% A.L.D	Crudo Comb. D/G	DAVD	15/50	Petróleo Superior Agua 338	28	3	225	29	3	15.0	4.0	4.0	4.0	5	11	8.0	2	11		
56	.	.	DE/D	15/50	Petróleo Superior Agua 341	30	4	249	32	4	15.0	3.0	3.0	3.0	5	12	10.0	3	<1		
57	.	.	DB/D	15/50	Petróleo Superior Agua 334	76	4	244	30	5	14.0	2.0	2.0	2.0	5	12	8.0	2	8		
58	.	.	DAVD	25/50	Petróleo Superior Agua 339	30	2	216	26	7	15.0	3.0	3.0	3.0	5	11	7.0	<1	8		
59	.	.	DE/D	25/50	Petróleo Superior Agua 338		37	380	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	19	1.1	<0.1	8	<0.1		
60	.	.	DB/D	25/50	Petróleo Superior Agua 345	33	1	208	28	14	15.0	2.0	2.0	2.0	5	10	8.0	1	8		
61	.	.	Bianco	Nada	Petróleo 344	830	11	288	33	2	15.0	4.0	4.0	4.0	7	12	<0.1	8.9	<0.1		
62	.	.	DAVD	40/50	Petróleo Superior Agua 155	20	4	184	28	4	12.0	4.0	4.0	4.0	4	8	3.0	5	14		
63	.	.	DE/D	40/50	Petróleo Superior Agua 341	25	4	205	28	3	13.0	5.0	5.0	5.0	5	0.6	<0.1	3.5	114		
64	.	.	DB/D	40/50	Petróleo Superior Agua 336	26	4	224	31	8	17.0	6.0	6.0	6.0	5	10	3.0	5	15		
65	.	.	DF/D	40/50	Petróleo Superior Agua 352	43	6	230	38	4	18.0	11.0	11.0	11.0	6	10	5.0	2	18		
66	.	.	DD/D	40/50	Petróleo Superior Agua 344	67	8	260	34	3	21.0	10.0	10.0	10.0	6	11	6.0	3	18		
67	.	.	DC/D	40/50	Petróleo Superior Agua 352	33	5	211	34	4	14.0	10.0	10.0	10.0	5	12	8.0	4	27		
							33.2	300	0.2	<0.1	0.2	<0.5	<0.1	<0.1	13.4	10	4.0	4	14		
																1.1	<0.1	6.7	183		

TABLA VI  
Resultados del Ensayo con EDDA, Ejemplos 68-83 (Comparativos)

Ej	Condición del Ensayo	Muestra de Ensayo	Aditivo	Dosis (ppm)	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn	Análisis de Metales																
												Petróleo	63	1580	122	476	23.8	0.5	13.0	0.6	Al	Sb	Ba	V	Pb	Mn	Ni	Si
68	•	Crudo E	Blanco	30/70	Petróleo Superior	6.1	20.5	7.8	482	25	0.8	14.5	2.1	<0.4	8.2	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	10.8	10.8	3.9	2.9
69	•	•	DA/E	30/70	Petróleo Superior	212	2860	25	278	0.7	<0.1	0.1	4.0	<0.1	19.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	11.3	13.2	5.3	26.2
70	•	•	DE/E	30/70	Petróleo Superior	5.6	17.7	7.4	435	26.2	0.6	14.7	0.5	<0.4	8.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	11.8	13.8	2.4	25.6
71	•	•	DB/E	30/70	Petróleo Superior	8	17.2	7.7	420	24	0.8	15.1	0.2	<0.4	8.6	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	11.3	13.8	3.4	27.2
72	•	•	DF/E	30/70	Petróleo Superior	218	3020	25.9	293	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	19.8	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	11.3	14.2	2.8	25.3
73	•	•	DD/E	30/70	Petróleo Superior	228	3140	28.2	298	0.6	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	19.8	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	11.3	13.8	3	28.6
74	•	•	DC/E	30/70	Petróleo Superior	7	18.5	8.8	415	24.8	0.4	14.5	<0.1	<0.1	20.1	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	11.3	13.8	7.4	317
75	EDDA 5.0% A. Lav. Dest.	Crudo G	ácido acético	1000 (en agua)	Petróleo Superior	6	24.6	7.8	388	23.4	<0.4	16.0	<0.4	<0.4	8.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	10.8	14.8	4	29.2
76	•	Crudo F	F	1000 (en agua)	Petróleo Superior	113	2430	48.3	914	4.8	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	20.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	12.8	11.7	2.4	4
77	•	Comb. E	Blanco	Nada	Petróleo	11	320	3.3	100	11.3	0.4	4.2	1.1	<0.4	2.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	4.1	3.5	0.7	1.5
78	•	+ Otro Crudo	ácido acético	1000 (en agua)	Petróleo Superior	1.4	7.7	1.2	21.5	3.5	<0.4	13.8	9.9	<0.4	0.9	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	<0.4	4.1	1.3	2.2
79	•	Refinería 30/70	F	1000 (en agua)	Petróleo Superior	3	1.2	1	24.7	1.1	<0.4	0.6	1.0	<0.4	0.6	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	44.4	0.7	4	0.3
80	•	Comb.	ácido láctico	1000 (en agua)	Petróleo Superior	2.5	25.8	1.3	32.2	2	0.6	1.1	1.0	<0.4	0.9	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	38.8	0.5	4.9	0.6
81	•	•	ácido glicólico	1000 (en agua)	Petróleo Superior	2.4	22.9	1.2	25.9	2.7	<0.4	0.8	1.5	<0.4	0.8	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	1.1	3.9	2.6	2.2
82	•	•	Si1	1000 (en agua)	Petróleo Superior	2	7.9	1.9	75	11.1	0.5	5.0	1.1	<0.4	1.7	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	4.2	3.8	<0.4	1.9
83	•	•	ácido oxálico	1000 (en agua)	Petróleo Superior	6.6	21.8	2.5	80	11.4	0.5	4.7	1.0	<0.4	1.8	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	11	<0.4	4.2	3.9	<0.4	2.3

5 La Figura presenta un gráfico que muestra el reparto a través de las desaladoras de diversas amina y amoníaco como una función del pH. La adición de hidroxiacidos solubles en agua de esta invención tales como ácido glicólico y glucónico al agua de lavado de la desaladora en los grados de uso especificados en la presente memoria reducirá el pH del agua hasta el intervalo de aproximadamente 3-6,5.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para transferir metales y/o aminas desde una fase hidrocarbonada hasta una fase acuosa en un procedimiento de desalado de crudo de petróleo, que comprende:
- 5 añadir a una emulsión de hidrocarburo y agua una cantidad eficaz de una composición para transferir metales y/o aminas desde una fase hidrocarbonada hasta una fase acuosa, comprendiendo dicha composición un ácido mineral y al menos un hidroxiaácido soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en ácido glucónico y alfa-hidroxiaácidos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y una sal amónica y sales de metales alcalinos de estos hidroxiaácidos, y sus mezclas;
- resolver la emulsión en una fase hidrocarbonada y una fase acuosa, donde
- 10 al menos una porción de los metales y/o aminas se transfiere a la fase acuosa;
- donde el método se pone en práctica en un procedimiento de desalado de refinería y además
- comprende lavar la emulsión con agua de lavado y la cantidad de ácido mineral es suficiente para disminuir el pH del agua de lavado hasta 6 o menos; y
- en donde el hidroxiaácido soluble en agua está presente en la emulsión en una cantidad que varía de 1 a 2000 ppm.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la adición de la composición, la composición comprende
- hasta 1% en peso de hidroxiaácido soluble en agua y
- hasta 20% de ácido mineral.
- 20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que en la adición de la composición, la composición comprende además agua o un disolvente alcohólico.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidroxiaácido soluble en agua es ácido glicólico.

Reparto de Aminas/Amoniaco a través de las desaladoras  
como una Función del pH

