

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 308**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)

C10G 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08745056 .5**

96 Fecha de presentación: **04.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2139589**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Método para inhibir incrustación en sistemas básicos de lavado**

30 Prioridad:

05.04.2007 US 910413 P

03.04.2008 US 62359

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

BAKER HUGHES INCORPORATED (100.0%)

2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100

HOUSTON, TX 77019-2118, US

72 Inventor/es:

GU, ZHENNING;

STARK, JOSEPH, L. y

METZLER, ROGER, D.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 308 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

Método para inhibir incrustación en sistemas básicos de lavado

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para inhibir incrustación en sistemas básicos de lavado. La presente invención se refiere particularmente al uso de aditivos para inhibir incrustación en sistemas básicos de lavado.

2. Antecedentes de la técnica

10 Los depuradores de gas son dispositivos usados para separar componentes de una mezcla de gas. En algunas realizaciones, estos dispositivos se usan para "purificar" gases o, expuesto en la alternativa, eliminar componentes no deseados de una corriente de gas. Por ejemplo, los depuradores primitivos se han usado desde el comienzo de la guerra submarina para eliminar dióxido de carbono del suministro de aire en el submarino.

15 Más recientemente, los depuradores de gas han demostrado ser esenciales en muchas industrias. Por ejemplo, los depuradores de gas se usan para prevenir la contaminación de la quema de carbón durante la generación de energía. Los depuradores de gas también se usan para eliminar componentes no deseados de aceite crudo durante la refinación y para eliminar componentes no deseados del las corrientes de gas del proceso durante la producción de sustancias químicas, metales y dispositivos tales como semiconductores y similares.

20 El documento US-A-5288394 desvela un proceso para inhibir la formación y deposición de materiales de incrustación con base de polímero después de la depuración cáustica de corrientes de hidrocarburo gaseoso o líquido. Un compuesto de hidrazida, que puede ser hidrazida de oxalilo, se añade a la corriente de hidrocarburo después de la depuración cáustica, a diferencia de la presente invención que implica la adición del aditivo durante la fase de lavado.

Resumen de la invención

25 En un aspecto, la invención es un método para la prevención o mitigación de incrustación en sistemas básicos de lavado que comprende tratar una fase líquida de lavado usada en un sistema básico de lavado con un aditivo que comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos.

En otro aspecto más, la invención es un método para mitigar la incrustación de un depurador cáustico usado para lavar una corriente de gas que incluye etileno que comprende tratar una fase de lavado líquida usada en el depurador cáustico con un aditivo que comprende un miembro seleccionado del grupo consistente en dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos.

30 Descripción de las realizaciones preferentes

35 Una realización de la invención es un método para la prevención o mitigación de incrustación en un sistema básico de lavado. Los sistemas básicos de lavado más comunes son los depuradores cáusticos. Para los fines de la presente solicitud, un depurador cáustico es un dispositivo para eliminar componentes solubles en agua y/o ácidos u otros componentes bases reactivos de una corriente de fluido, a menudo un gas. También para los fines de la presente solicitud, el término "cáustico" se define en términos generales para significar una sustancia de base fuerte (alcalina) que incluye, aunque no se limita a, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio; pero también incluye específicamente cualquier compuesto conocido ahora o descubierto después útil para extraer un componente soluble en agua y/o ácido u otro componente base reactivo de una corriente de fluido en un depurador de fluido. Por ejemplo, los sistemas básicos de lavado útiles con la divulgación pueden incluir una amina orgánica o una solución que incluye una amina orgánica como un material depurador líquido.

40 Los depuradores de gas convencionales incluyen una "torre" que es, en esencia, un tubo o una columna, que típicamente incluye bandejas u ocasionalmente un embalaje inerte, en la que una corriente de gas se pone en contacto con un material depurador líquido. En el caso de al menos una realización de la invención, el material depurador líquido es un líquido cáustico como el definido en el presente documento. En algunas aplicaciones, el material depurador líquido se transfiere a través de una corriente de gas que se mueve hacia arriba con un embalaje que sirve para aumentar la mezcla de gas y material depurador líquido. En una realización alternativa, la dirección del gas y fluido que pasa a través de la torre puede invertirse desde la primera realización. En otra realización más, la corriente de gas y el fluido cáustico del método de la solicitud pueden moverse en la misma dirección.

Hay muchos tipos de depuradores de gas que están incluidos dentro del significado del término depurador cáustico que son conocidos por ser útiles. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 6.284.019 de Sorensen, desvela un depurador para eliminar contaminantes de un gas que comprende una caja para conducir el gas a través de la misma, un mecanismo para introducir un agente filtrador reactivo con el contaminante en la caja, un sumidero para recoger el agente filtrador y que tiene un primer volumen, y un sumidero intermedio para recoger el agente filtrador y que canaliza el agente filtrador en el sumidero, teniendo el sumidero intermedio un segundo volumen que es inferior al primer volumen. En lugar de tener una torre, esta patente desvela el uso de una "cámara" que tiene la misma función que una torre y, para el fin de la invención, se designará como tal.

En el mercado están disponibles una variedad de depuradores. Por ejemplo, la compañía TRIMER comercializa una variedad de depuradores para su uso en la industria. Ejemplares son los llamados depuradores de "flujo cruzado", que vienen en una variedad de configuraciones. Común a la mayoría de los depuradores comerciales es un "sumidero" y/o tanque de almacenaje para depurar líquidos. Estos sumideros y/o tanques de almacenaje pueden ser internos o externos a los armarios del depurador. Cualquier depurador de gas que utiliza un líquido cáustico con el fin de depurar un gas y que se conoce que es útil para aquellos expertos en la técnica de usar depuradores de gas puede usarse con realizaciones del método de la divulgación.

Con depuradores cáusticos, el líquido cáustico en el depurador algunas veces se consume con el uso, especialmente cuando el material depurador líquido es una base inorgánica, tal como hidróxido de sodio. Como consecuencia, en tales realizaciones, el material depurador líquido puede renovarse bien continuamente o intermitentemente. Lo ideal sería que en la técnica fuera deseable que el material depurador líquido cáustico se renovara solamente a medida que se consumiera, que es una consecuencia de la pérdida de alcalinidad debido a la reacción del material depurador líquido cáustico con compuestos ácidos, o bases reactivos en el fluido que se está depurando. Desafortunadamente, el depurador puede requerir una renovación más frecuente del fluido cáustico, si no una parada real y un vaciado, debido al fenómeno de incrustación.

Mientras los depuradores cáusticos son una realización muy común de sistemas básicos de lavado, hay otros tipos de sistemas básicos de lavado en uso. Otros ejemplos de sistemas básicos de lavado incluyen depuradores que usan alcanolaminas, (tales como metiletilamina (MEA), dietilamina (DEA), metildietilamina (MDEA), y diisopropanol amina (ADIP)), aminas impedidas, y alkacide como los materiales líquidos de lavado. Otros tipos más de sistemas básicos de lavado incluyen columnas de lavado con agua tales como aquellas usadas para refinar butadieno crudo en plantas de fabricación de butadieno. Algunos sistemas de lavado son sistemas de lavado líquido/líquido donde tanto los materiales de lavado como la corriente que se está lavando son líquidos y al menos algunas realizaciones de la invención pueden usarse con estas aplicaciones también.

Para los fines de la solicitud, la incrustación, en relación con un sistema básico de lavado, ocurre cuando las reacciones químicas ocurren en el material depurador líquido cáustico dando como resultado sólidos (o sedimentos) y/o aumentos sustanciales en la viscosidad del material depurador cáustico.

Mientras no se desea quedar ligado a teoría alguna, se cree sin embargo que cuando los fluidos que incluyen compuestos no saturados se lavan, al menos alguna incrustación es el resultado de las polimerizaciones de aldol. En una polimerización de aldol, a menudo referida en la técnica como una condensación de aldol, dos moléculas, teniendo cada una un grupo de aldehído y de cetona reaccionan para formar una única molécula que tiene un grupo hidroxilo y un grupo carbonilo. Las realizaciones del método de la invención son particularmente útiles para depurar corrientes de gas que tienen componentes que pueden sufrir una condensación de aldol. Por ejemplo, en una realización, el método de la divulgación se usa para lavar gas que incluye etileno que usa un depurador cáustico.

Las refinerías y las plantas químicas están entre esas industrias que tienen más probabilidades de tener corrientes de fluidos y especialmente corrientes de gas que incluyen gases que reaccionan ácidos o bases, o ambos, que no se desean y que también incluyen aldehído y/o cetonas. Las realizaciones del método de la solicitud pueden ser útiles en aplicaciones donde, excepto para causar incrustación, el componente de aldehído y/o cetona de una corriente de fluido no se desea de otra manera. Las realizaciones del método de la invención son también útiles en aplicaciones donde se desea eliminar un componente de aldehído o cetona de una corriente de gas.

En una realización de la invención, se señala que el hecho de no depurar o no depurar adecuadamente una corriente de gas que tiene una tendencia a contaminar depuradores a menudo no es deseable en la industria. La incrustación en los depuradores puede ser la causa de mayores costes de mantenimiento y pérdida de productividad donde los productos se hacen a una velocidad más lenta debido a la pobre eficiencia del depurador o los productos producidos están fuera de la especificación. Como un ejemplo de esto último, se considera una corriente de gas que puede tener una especificación de CO₂ y/o H₂S. El hecho de no cumplir con la especificación puede requerir que el gas del producto se mande a través de un segundo depurador o que sea rechazado por el consumidor. Cualquiera de estos puede causar que los costes de producción aumenten con una consecuente pérdida de beneficios.

Los fallos del depurador debido a la incrustación pueden también tener consecuencias en seguridad y en medio ambiente. Mientras la incrustación puede ser más evidente en la torre de un depurador, también puede ocurrir en el

sumidero, tanque de retención y en cualquier otro tubo, recipiente u otra parte de un depurador donde el material depurador líquido cáustico tenga suficiente tiempo de permanencia para permitir el goteo de sólidos suspendidos o la formación de una película o cobertura sobre las paredes de las partes expuestas del depurador.

5 En algunas realizaciones del método de la divulgación, un depurador se trata con un aditivo. El aditivo incluye al menos un miembro del grupo consistente en dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos. Para los fines de esta solicitud, las sales de estos compuestos que pueden formar sales se incluyen dentro del alcance de la divulgación si no se especifica expresamente.

10 Los cationes para las sales enumeradas en el presente documento pueden ser cualquier catión que daría como resultado una sal soluble de solución cáustica. En una realización de la invención, los aditivos incluyen al menos un miembro del grupo consistente en: dihidrazida de oxalilo, 2-clorobenzhidrazida, 4-aminohidrazida, y mezclas de los mismos. Mientras, en una realización, el aditivo es un sólido que puede añadirse directamente o indirectamente a un material depurador líquido cáustico, en otras realizaciones, el aditivo se añade como una solución o suspensión.

15 Los aditivos de la presente invención pueden estar en forma de una solución acuosa, incluyendo posiblemente un dispersante, de dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos. Cuando los aditivos están en forma de una solución, generalmente la concentración de dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos será desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% de peso. En algunas realizaciones, la concentración será desde aproximadamente 5 a aproximadamente 30% de peso y en otras, desde aproximadamente 7 a aproximadamente 20% de peso.

20 Cualquier dispersante útil para disolver o suspender uno o más de estos compuestos en agua puede usarse con al menos algunas de las realizaciones del método de la solicitud. Además, uno de los compuestos puede disolverse o suspenderse en un disolvente soluble en agua o miscible. Ejemplares de tales materiales son: monoetilenglicol n-hexil éter (Hexyl Cellosolve® disponible en Union Carbide); etilenglicol monobutil éter (Butyl Cellosolve®); derivados di y tri-propilenglicol de alcohol de propilo y butilo, que están disponibles en Arco Chemical (3801 West Chester Pike, Newtown Square, Pa. 19073), y Dow Chemical (1691 N. Swede Road, Midland, Mich.), bajo los nombres comerciales Arcosolv® y Dowanol®; monopropilenglicol monopropil éter; dipropilenglicol monopropil éter; monopropilenglicol monobutil éter, dipropilenglicol monopropil éter, dipropilenglicol monobutil éter; tripropilenglicol monobutil éter; etilenglicol monobutil éter; dietilenglicol monobutil éter, etilenglicol monohexil éter; dietilenglicol monohexil éter; 3-metoxi-3-metil-butanol; y mezclas de los mismos. Con respecto a estos disolventes, "butilo" incluye butilo normal, isobutilo y grupos de butilo terciario. Monopropilenglicol y monopropilenglicol monobutil éter pueden usarse y están disponibles bajo los nombres comerciales Dowanol DPnP® y Dowanol DPnB®. Dipropilenglicol mono-t-butil éter está disponible en el mercado en Arco Chemical bajo el nombre comercial Arcosolv PTB®. En algunos casos, puede ser preferente usar combinaciones de estos disolventes, tales como hexil cellosolve, butil cellosolve, o Dowanol PnB con 3-metoxi-3-metil-butanol.

35 Los aditivos de esta solicitud se introducen de manera deseable en los sistemas básicos de lavado tales como depuradores en una concentración efectiva. Aquellos expertos en la técnica de dirigir tales unidades están muy versados en determinar la concentración efectiva de aditivos para su uso en su equipo. Tales concentraciones las dictan, en el caso de depuradores de gas por ejemplo, las condiciones de funcionamiento de los depuradores que incluyen la composición de la corriente de gas, las velocidades de introducción, y temperaturas de funcionamiento. Generalmente, los aditivos estarán presentes en un nivel en las soluciones causticas en los depuradores de tal manera que la concentración de dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminobenzhidrazida, y mezclas de los mismos sea desde aproximadamente 100 a 50.000 ppm. En otras realizaciones la concentración es desde 1.000 a 5.000 ppm.

Los aditivos pueden añadirse de manera deseable a una corriente de introducción de líquido en un sistema básico de lavado tal como, por ejemplo, un depurador cáustico. El aditivo puede añadirse directamente al depurador cáustico o aspirarse a una corriente de introducción de gas. Los aditivos también pueden introducirse en un sistema básico de lavado usando cualquier otro método conocido por ser útil en la introducción de aditivo en un depurador.

45 Además de los componentes aditivos ya descritos, los aditivos de la invención pueden incluir otros compuestos conocidos por ser útiles en los sistemas básicos de lavado tales como dispersantes, antiespumantes, y similares. Cualquier compuesto que no tenga una interacción no deseada con la habilidad del aditivo para impedir incrustación puede usarse con al menos algunas realizaciones del método de la invención.

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y no deberían interpretarse así. Las cantidades son en partes de peso o en porcentajes de peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

5 Se preparó un blanco mezclando fondos cáusticos gastados (prefiltrados para eliminar las partículas sólidas existentes) dosificados con 6.000 ppm de acetato de vinilo con 5% de aceite. Se prepararon muestras de 1-1 a 1-6 mezclando el material blanco con el aditivo mostrado más abajo en la Tabla 1. La muestra cáustica dosificada se calentó a 80 °C durante dieciséis horas. Una vez que el periodo de calentamiento se hubo completado la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente. El cáustico se filtró a través de un filtro de fibra de cristal de 1,0-1,5 µm-7,0 cm. El papel de filtro se secó y pesó. El aumento de peso se presenta como una formación potencial de polímero/incrustación. La eficacia del inhibidor se mide en comparación con el blanco de muestra.

Tabla 1

Muestra #	Aditivo dosificado	Dosis de aditivo (ppm)	Sedimento potencial (mg/100 ml)	% de inhibición de incrustación
BLANCO	--	--	245,5 a 315,0 **	--
1-1	Dihidrazida de oxalilo	8.200	89,0	66,9
1-4*	NaBH ₄	660	208,1	33,6
* Ejemplo comparativo. ** El material del blanco pareció degradar con el tiempo. Los blancos se repitieron con cada prueba y el % de incrustación se determinó usando una serie del blanco cercana en tiempo con la muestra designada.				

10

EJEMPLO 2

15 Se añadieron 10 ml de 2% NaOH a frascos de cristal de 20 ml. Un frasco se usa como un blanco y se deja sin tratar. El resto de los frascos se trataron con suficiente acetato de vinilo para dar como resultado una concentración de 1.100 ppm. Uno de los frascos se usa sellado como un control. El resto de los frascos se tratan con aditivos como se muestra más abajo en la Tabla 2. Los cuatro frascos se tapan y agitan bien antes de fijarlos en un horno a 55 °C durante la noche. La Tabla 2 muestra los resultados de la observación.

Tabla 2

Muestra	Inhibidor	Resultado
Blanco	Ninguno	Claro, incoloro
Control	Ninguno	Borroso, de color amarillo
2-1	Hidrazida de 2-clorobenzoico (3.400 ppm)	Claro, de color amarillo muy claro
2-2	Hidrazida de 4-aminobenzoico (3.400 ppm)	Claro, de color marfil

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la prevención o mitigación de incrustación en sistemas básicos de lavado que comprende tratar un fase líquida de lavado usada en el sistema básico de lavado con un aditivo que comprende un miembro seleccionado del grupo consistente en dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos.
2. El método de la reivindicación 1 en el que el sistema básico de lavado es un depurador de gas.
3. El método de la reivindicación 2 en el que el depurador de gas se usa para lavar un gas que incluye etileno.
4. El método de las reivindicaciones 1-3 en el que la fase líquida de lavado es un líquido cáustico.
- 10 5. El método de la reivindicación 4, en el que el líquido cáustico comprende una solución acuosa de un miembro seleccionado del grupo consistente en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y mezclas de los mismos.
6. El método de la reivindicación 5 en el que el líquido cáustico comprende una solución acuosa de hidróxido de sodio.
7. El método de la reivindicación 1 en el que el aditivo incluye un compuesto seleccionado del grupo consistente en disulfito de potasio, tiosulfato de sodio, hidrosulfito de sodio y mezclas de los mismos.
- 15 8. El método de la reivindicación 1 en el que el aditivo comprende una solución acuosa y en el que la concentración de dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos es desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% de peso.
- 20 9. El método de la reivindicación 1 en el que la dihidrazida de oxalilo, clorobenzhidrazida, aminohidrazida, y mezclas de los mismos en la fase líquida de lavado está presente en una concentración de desde aproximadamente 100 a aproximadamente 50.000 ppm.