

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 357**

51 Int. Cl.:

C10G 29/06 (2006.01)

C10G 29/08 (2006.01)

C10G 29/16 (2006.01)

C10G 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2009 PCT/US2009/038019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09120653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09725822 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2254967**

54 Título: **Método para reducir ácidos en hidrocarburos crudos o refinados**

30 Prioridad:

24.03.2008 US 39019
23.03.2009 US 409179

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2016

73 Titular/es:

BAKER HUGHES INCORPORATED (100.0%)
2929 Allen Parkway, Suite 2100
Houston, TX 77019-2118, US

72 Inventor/es:

BABIC-SAMARDZIJA, KSENIJA;
STARK, JOSEPH L.;
ZETLMEISL, MICHAEL, J.;
HARRELL, BRADLEY G y
KREMER, LAWRENCE N.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 595 357 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 reducir ácidos en hidrocarburos crudos o refinados

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La invención se refiere a aditivos útiles para reducir la concentración de ácidos en hidrocarburos. La invención se refiere en particular a aditivos útiles para reducir la concentración de ácidos carboxílicos en hidrocarburos.

Antecedentes de la invención

15 Los hidrocarburos, tales como el petróleo crudo, pueden contener ácidos en diversas formas. Estos ácidos pueden ser ácidos minerales tales como el ácido clorhídrico, fosfórico, sulfuro de hidrógeno y varias formas oxidadas del sulfuro de hidrógeno tal como el ácido sulfúrico. Los ácidos orgánicos también son comunes en los hidrocarburos.

20 La forma más común de los ácidos orgánicos son los ácidos carboxílicos. Tales ácidos se caracterizan por un hidrógeno lábil asociado a un oxígeno que está adyacente a su vez a un grupo carbonilo. Esta estructura se muestra habitualmente en la técnica como aquella que tiene una fórmula general $R-CO_2H$. Aunque los ácidos carboxílicos de menor peso molecular se pueden eliminar fácilmente de los hidrocarburos mediante lavado con bases diluidas, los ácidos carboxílicos de mayor peso molecular no siempre son tan fáciles de eliminar. Asimismo, algunos ácidos carboxílicos se pueden producir durante el refinado. Por último, los lavados con agua para eliminar ácidos pueden crear, en algunas situaciones, nuevos problemas de mayor alcance que los ácidos carboxílicos que se van a eliminar.

25 Los problemas causados por los ácidos carboxílicos pueden incluir la corrosión y el ensuciamiento. Además, cuando están en forma ácida, los ácidos carboxílicos se pueden destilar fácilmente y se pueden encontrar, por tanto, en productos refinados. Sería deseable en la técnica producir o refinar hidrocarburos para reducir o eliminar la cantidad de ácidos carboxílicos de hidrocarburos crudos y refinados usando un aditivo.

30 El documento WO 03/093399 divulga un proceso para reducir la concentración de ácidos carboxílicos en una corriente de hidrocarburos, que comprende mezclar la corriente con un aditivo que comprende una superbases de carboxilato de magnesio. El documento WO 03/093399 divulga un proceso para tratar un hidrocarburo para reducir la concentración de ácidos carboxílicos que comprende mezclar el hidrocarburo con un agente de transferencia de hidrógeno tal como la decalina y la tetralina.

Sumario de la invención

40 La invención es un proceso para tratar un hidrocarburo a fin de reducir la concentración de ácidos carboxílicos, comprendiendo el proceso mezclar el hidrocarburo con un aditivo que comprende una superbases metálica y un agente de transferencia de hidrógeno; en el que la superbases metálica es una superbases de carboxilato de magnesio; y en el que el agente de transferencia de hidrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en: 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; 1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 9,10-dihidroantraceno; 9,10-dihidrofenantreno; y combinaciones de los mismos.

45 En otro aspecto, la invención es un aditivo útil para el proceso de la reivindicación 1, comprendiendo el aditivo una superbases metálica y un agente de transferencia de hidrógeno, en el que la superbases metálica es una superbases de carboxilato de magnesio; y en el que el agente de transferencia de hidrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en: 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; 1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 9,10-dihidroantraceno; 9,10-dihidrofenantreno; y combinaciones de los mismos.

55 Descripción de las realizaciones preferentes

En la práctica de una realización de un proceso de la presente solicitud, se trata con una superbases metálica un hidrocarburo crudo que tiene una concentración de ácidos carboxílicos tal que un hidrocarburo refinado producido con el mismo supera una especificación predeterminada para una propiedad influida por la presencia de un ácido carboxílico. El hidrocarburo crudo, en una realización, puede ser muy "crudo" y puede ser, por ejemplo, petróleo crudo. En otra realización, el hidrocarburo crudo puede ser solo "crudo" con respecto a una etapa de refinado posterior. Por ejemplo, en una realización, el proceso puede ser una etapa de refinado para producir combustibles hidrocarbonados ligeros tales como gasolina o combustible de aviación. En refinerías, las corrientes de alimentación para tales unidades ya han sido sometidas a al menos una etapa para eliminar componentes que no son deseables para la producción de tales combustibles. Así, en esta realización, la corriente de alimentación a esta unidad es un hidrocarburo crudo aunque ya haya sido sometido a al menos una etapa de proceso de refinado.

Los hidrocarburos que se van a tratar usando los métodos de la solicitud, ya sean crudos o refinados, pueden tener bajos niveles de agua. En algunas aplicaciones, el agua puede ser indeseable debido a que puede consumir o hacer ineficaces algunas superbases metálicas. Los hidrocarburos que carecen esencialmente de agua se pueden tratar de acuerdo con el método de la solicitud. En algunas aplicaciones, el hidrocarburo que se va a tratar puede tener hasta un 1 por ciento en peso de agua presente y todavía se puede tratar. En otras aplicaciones, el hidrocarburo puede tener hasta un 2 por ciento de agua presente y todavía se puede tratar. Cuando el hidrocarburo tiene más de un 2 por ciento de agua presente, pueden ser necesarias entonces cantidades adicionales de superbase metálica para compensar, o bien el hidrocarburo se puede someter a un proceso para eliminar el agua.

Algunos de los procesos pueden incluir una etapa de refinado. Las etapas de refinado que pueden ser útiles con estos procesos incluyen, si bien no se limitan a las mismas, destilación, destilación al vacío, destilación al vapor, tratamiento térmico, y extracción con disolventes. El equipo de refinado que se puede usar con los procesos de la divulgación incluyen torres de FCC y líneas de transferencia, tuberías de hornos de coquización y líneas de transferencia, y similares. En realizaciones en las que la etapa de refinado es una destilación, del tipo que sea, el aditivo se usa con mayor frecuencia para tratar el hidrocarburo crudo antes de la destilación, aunque en al menos algunas realizaciones, el aditivo se puede introducir en una corriente de vapor tal como el producto de cabeza en forma de vapor de un proceso de destilación.

En procesos en los que la etapa de refinado no es una destilación, el hidrocarburo refinado puede ser la materia prima de hidrocarburo crudo tras haber efectuado la etapa de refinado. Por ejemplo, un hidrocarburo crudo que se trata de acuerdo con una realización del método de la solicitud puede producir un hidrocarburo refinado único mediante tratamiento térmico de un hidrocarburo crudo en presencia de un aditivo de superbase metálica.

En algunos de los procesos, se puede tratar un hidrocarburo crudo para producir dos o más hidrocarburos refinados. Por ejemplo, un hidrocarburo crudo alimentado a una unidad de destilación se puede tratar para producir un primer producto de cabeza que tiene un TAN (número total de ácido, mg de KOH / g de aceite) reducido y un residuo de destilación que cumple una especificación de corrosión. Esto es particularmente útil en aplicaciones en las que el hidrocarburo crudo se va a tratar posteriormente usando un proceso que podría verse afectado negativamente por química alternativas. Por ejemplo, los fosfatos pueden ser indeseables en algunas aplicaciones en las que las superbases metálicas divulgadas en la presente solicitud no serían tan indeseables.

En algunos procesos, un hidrocarburo refinado tiene una especificación predeterminada para una propiedad influida por la presencia de un ácido carboxílico. Ejemplos de tales propiedades incluyen, si bien no se limitan a las mismas, el TAN y la capacidad de corrosión. En una aplicación específica, los usuarios finales especifican con frecuencia un combustible de aviación, tal como el JP-6, que tenga un TAN que no supere el valor específico. Por ejemplo, el TAN se puede especificar para que no supere 0,1 como en la norma ASTM 1655. En una realización hipotética de un método de la solicitud, la alimentación a una unidad que produce el JP-6 mediante destilación produce destilados y/o productos de cabeza que por lo demás cumplen las especificaciones del JP-6 a excepción de la del TAN que es demasiado elevado. Un aditivo de superbase metálica de la solicitud se mezcla con la alimentación a la unidad antes de la destilación y el JP-6 resultante producido tiene un TAN que está dentro de la especificación para el JP-6.

En la práctica de los métodos de la solicitud, un hidrocarburo crudo que tiene una concentración de ácidos carboxílicos se trata con un aditivo. Para los fines de la presente solicitud, el término ácido carboxílico incluye tanto la forma protonada como la forma no protonada de los compuestos. Un tipo de ácidos carboxílicos más comunes que se pueden tratar con realizaciones del método de la solicitud son los ácidos nafténicos. Los ácidos nafténicos son conocidos normalmente en la técnica del refinado de petróleo crudo. Debido a su elevado peso molecular y a su naturaleza hidrófoba, frecuentemente son difíciles de separar del petróleo crudo usando una tecnología convencional que es eficaz a menudo para eliminar ácidos carboxílicos de menores pesos moleculares. Aunque se pueden tratar ácidos carboxílicos tales como los ácidos nafténicos, usando el método de la solicitud, estos métodos también son eficaces para tratar hidrocarburos que tienen otros ácidos carboxílicos presentes. Los métodos de la solicitud se pueden usar para tratar cualquier ácido carboxílico que pueda estar presente en un hidrocarburo crudo.

La invención incluye un aditivo que contiene una superbase metálica. Una superbase de magnesio tiene magnesio como único metal presente a concentraciones materiales.

La superbase metálica útil para el método de la divulgación es una superbase de magnesio. El término "superbase" y "superbases" se refiere a compuestos con una gran capacidad para neutralizar ácidos. El componente de superbase metálica de los aditivos usados en la solicitud se puede preparar de cualquier modo conocido por los expertos habituales en la técnica de preparación de tales superbases que sea útil.

La superbase metálica puede ser un complejo de óxido de magnesio/superbase de carboxilato de magnesio. Esta superbase es deseable en forma de partículas finamente divididas, preferentemente submicrométricas (con una dimensión no superior a 1 μm), que pueden formar una dispersión estable en un hidrocarburo. Un método para preparar tal complejo de óxido de magnesio/superbase de carboxilato de magnesio es la formación de una mezcla de una base del metal deseado, por ejemplo, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como agente acomplejante; por ejemplo, un ácido graso tal como un ácido graso de aceite de bogol (*tall oil*), que está presente en una cantidad mucho menor que la requerida

para reaccionar estequiométricamente con el hidróxido, y un diluyente no volátil. La mezcla se calienta a una temperatura de 250 a 350 °C para producir el complejo de superbase del óxido metálico y la sal metálica del ácido graso.

5 Tal proceso es conocido en la técnica anterior. Por ejemplo, se puede usar el proceso de la patente de Estados Unidos n.º 4.163.728. En ella se divulga que se puede preparar un carboxilato de magnesio usando un proceso que emplea porcentajes mínimos de cantidades estequiométricas de ácidos carboxílicos tal como menos del 50 % de la cantidad estequiométrica calculada. En este proceso, se puede usar cualquier ácido carboxílico adecuado a baja estequiometría. Estos incluyen ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos que incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos. Ejemplos representativos incluyen: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido maleico, y similares.

15 Cualquier carboxilato de magnesio adecuado capaz de ser subdividido tras su descomposición en partículas submicrométricas de magnesio se puede emplear en la mezcla de carboxilato de magnesio-hidróxido de magnesio. El acetato de magnesio es un compuesto ilustrativo del carboxilato de magnesio de partida en tal mezcla ya sea partiendo del sólido anhidro, el sólido hidratado o una dispersión acuosa o como carboxilato de magnesio formado *in situ*. Las superbases de magnesio aceptables para el método de la presente invención pueden incluir también compuestos superbase en los que se ha efectuado un procedimiento de carbonatación. Normalmente, la carbonatación supone la adición de CO₂ como es bien conocido en la técnica.

20 Se puede emplear cualquier fluido de proceso no volátil capaz de ser calentado a la temperatura de descomposición de, por ejemplo, una mezcla de carboxilato de magnesio-hidróxido de magnesio. El fluido de proceso debería ser relativamente estable y relativamente no volátil a la temperatura de descomposición. No obstante, cualquier volatilidad que se presente se puede controlar fácilmente usando un aparato de reflujo y condensación. Ejemplos de dichos fluidos de proceso son los siguientes: hidrocarburos (tales como aceite mineral, aceite de parafina, o aceite aromático), fluidos de óxido de difenilo, aceites de silicona, poliglicol éteres o aceites vegetales, etc., solamente el dispersante, o cualquier combinación de los mismos.

30 El fluido de proceso no volátil puede contener al menos un dispersante capaz de retener el compuesto de magnesio formado por descomposición en suspensión estable. Se puede usar cualquier dispersante adecuado que sea relativamente estable en las condiciones de descomposición. Ejemplos de dispersantes incluyen ácidos grasos saturados e insaturados (tales como ácido esteárico y ácido oleico) y derivados de los mismos (tales como monooleato de sorbitán), ácidos sulfónicos (tales como ácidos sulfónicos derivados del petróleo o la caoba y ácidos sulfónicos sintéticos), ácidos nafténicos, aminas grasas oxialquiladas, alquilfenoles, alquilfenoles sulfurados, alquilfenoles oxialquilados, y similares.

40 La velocidad de alimentación total del aditivo será determinada generalmente por el operador de la unidad de proceso específica que se someterá a tratamiento usando el aditivo. Los expertos habituales en la técnica de operar tal unidad sabrán cómo efectuar tales determinaciones basándose en los parámetros de operación específicos de sus unidades de producción. Sin embargo, en algunos procesos, el intervalo de alimentación de los aditivos será de 10 a 10000 ppm en peso de aditivo en la corriente de proceso que se va a tratar. En otros procesos, el intervalo de alimentación será de 100 a 1000 ppm. En otros procesos adicionales, el intervalo de alimentación será de 200 a 800 ppm.

45 Los aditivos de la solicitud se pueden introducir en el material de alimentación deseado en cualquier modo útil conocido por los expertos habituales en la materia con la advertencia de que los aditivos se introducen antes o a la vez que el proceso de refinado. Por ejemplo, en una aplicación, el aditivo se inyecta en el material de alimentación aguas arriba de una unidad de refinado ya que el material de alimentación pasa a través de una sección turbulenta de tuberías. En otra aplicación, el aditivo se mezcla con el material de alimentación en un tanque de almacenamiento que está agitado. En otra aplicación adicional, el aditivo se mezcla con la alimentación inmediatamente aguas arriba de una unidad de refinado mediante inyección del aditivo en un flujo turbulento, siendo creado el flujo turbulento por mezcladores estáticos colocados con el fin de mezclar el aditivo con un material de alimentación. En otra realización adicional, el aditivo se atomiza y se alimenta a una corriente de alimentación en forma de vapor usando, por ejemplo, un manguito de inyección.

55 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los aditivos de superbase metálica de la presente invención interactúan con los grupos ácidos de los ácidos carboxílicos y los convierten en otro grupo químico, menos ácido.

60 El efecto de los aditivos de superbase metálica de la solicitud se potencia usando agentes de transferencia de hidrógeno. Estos agentes de transferencia de hidrógeno son:

1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (TETRALIN®); 1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 9,10-dihidroantraceno; y 9,10-dihidrofenantreno.

65 En algunas realizaciones, las superbases metálicas se dispersan en un disolvente que incluye también un agente de transferencia de hidrógeno. El agente de transferencia de hidrógeno está presente normalmente en una relación en

peso del agente de transferencia de hidrógeno con respecto a la superbase metálica de 1:99 a 99:1. En otras realizaciones, la relación es de 1:19 a 19:1, y en otras realizaciones adicionales, la relación es de 1:9 a 9:1. En al menos una realización, la relación es 1:3 a 3:1 y en otras es de 1:2 a 2:1.

El uso de un agente de transferencia de hidrógeno potencia el efecto de descarboxilación de una superbase metálica. La cantidad de superbase metálica y agente de transferencia de hidrógeno usados para tratar un hidrocarburo variará en función de la concentración de ácidos carboxílicos presentes y del grado de reducción de la acidez deseado. El experto habitual en la materia sabría cómo efectuar ensayos para determinar los niveles óptimos de cualquier aditivo, incluidos los de la presente solicitud, para su uso en la producción o el refinado de hidrocarburos. En alguna aplicación adicional, la cantidad de superbase metálica y agente de transferencia de hidrógeno añadidos al hidrocarburo será de 5 a 2000 ppm en peso. En algunas aplicaciones, la cantidad será de 25 a 1000 ppm. En otras aplicaciones adicionales, la cantidad será de 50 a 750 ppm.

El aditivo y el hidrocarburo se pueden tratar durante un tiempo suficiente para alcanzar un nivel deseado de reducción de la acidez. Este periodo puede ser muy corto, medido en segundos o unos pocos minutos. En algunos procesos, este puede ser de hasta 20 horas. En otros procesos, este periodo puede ser de hasta 10 horas. En otros procesos adicionales, este periodo puede ser de hasta 2 horas.

La presencia de ácidos carboxílicos en hidrocarburos puede ser problemática en cada momento de la vida útil del hidrocarburo. Por ejemplo, en el líquido de formación, que es el petróleo crudo producido directamente de un pozo de petróleo, los ácidos carboxílicos pueden contribuir a la corrosión que ocasiona unos daños costosos o que requiere el uso de inhibidores de la corrosión. Puede ocasionar también la suspensión de sólidos que puede requerir tratamientos costosos antes de que se pueda refinar el hidrocarburo o, en algunas realizaciones, incluso, enviar a través de un conducto. Los ácidos pueden llevar a la formación de gomas y actuar como un catalizador para causar ensuciamiento en los calentadores. Pueden provocar también la aparición de color en productos que tienen especificaciones de color bajas. Durante el refinado, estos ácidos pueden causar que el agua vaya a las corrientes del producto de cabeza en las que el agua es indeseable. En algún caso, estos ácidos pueden causar que vayan también cloruros a los productos de cabeza.

Se deduce, por tanto, que puede ser deseable reducir o atenuar la cantidad de ácidos carboxílicos en los hidrocarburos ya en la boca del pozo o, incluso durante la recogida y/o el transporte de, por ejemplo, petróleo crudo, a una refinería. Las superbases metálicas y los agentes de transferencia de hidrógeno se pueden usar en cualquier punto en el que la corriente de hidrocarburo esté lo bastante seca como para ser tratada eficazmente y la temperatura es de al menos 38 °C (100 °F). En algunas realizaciones, la temperatura es de al menos 93 °C (200 °F) y en otras realizaciones, la temperatura es de al menos 149 °C (300 °F). Por ejemplo, el método de la solicitud se puede poner en práctica en una unidad de destilación primaria en un punto de recogida de petróleo crudo. Con frecuencia se usa un "calentador de lodos de petróleo" para expulsar agua del petróleo crudo a fin de cumplir las especificaciones de los conductos y este calienta normalmente el petróleo a una temperatura de 66 °C (150 °F) a 93 °C (200 °F). Tal aparato se podría usar con el método de la solicitud.

La patente de Estados Unidos n.º 5.948.242 de Ohsol, et al. describe un proceso para la mejora de petróleo crudo en el campo petrolífero o cerca del mismo. Los aditivos y métodos de la solicitud se pueden usar con tal proceso para mejorar el valor del petróleo procesado en la misma mediante la reducción de la acidez del petróleo.

Los aditivos de la solicitud incluyen una superbase metálica, y un agente de transferencia de hidrógeno, una mezcla adicional de los mismos con un disolvente, y cualquier proceso que incluye adicionalmente otros compuestos tales como inhibidores de la corrosión y similares. Estos aditivos se pueden preparar de cualquier modo conocido por los expertos habituales en la técnica de preparación de tales composiciones. En algunos procesos, los aditivos están contenidos en un único contenedor cuando se envían a un cliente y, en otros, algunos de los componentes pueden estar separados cuando se envían y se pueden combinar después en el momento de su uso.

En algunas realizaciones, los aditivos de la divulgación pueden consistir esencialmente en una superbase metálica y un agente de transferencia de hidrógeno. En otras realizaciones, los aditivos pueden consistir en un disolvente y una superbase metálica y un agente de transferencia de hidrógeno. En estas realizaciones, los aditivos tendrían no más de un 5 por ciento en peso de otros componentes.

El aditivo de la solicitud puede estar presente a una concentración material, específicamente una concentración que es suficiente para reducir la acidez de un hidrocarburo en al menos un 5 por ciento basado en el número total de ácido. En otras realizaciones, la concentración material del aditivo es suficiente para reducir la acidez de un hidrocarburo en al menos un 10 por ciento basado en el número total de ácido. En otras realizaciones, la concentración material del aditivo es suficiente para reducir la acidez de un hidrocarburo en al menos un 25 por ciento basado en el número total de ácido.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de

la invención y no se deben interpretar de este modo. Las cantidades son en partes en peso o porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Una mezcla de gas que contenía nitrógeno y un 1 % de H₂S se roció en un aceite mineral en una caldera de reacción de resina de 0,5 litros, denominada caldera en adelante en el presente documento. Se usaron dos muestras de ensayo de acero al carbono cilíndricas C1018 en el ensayo para determinar la corrosión. Las muestras de ensayo se prepararon para el ensayo de granallado con microesferas.

El aceite mineral en la caldera se mezcló con una cantidad suficiente de ácidos nafténicos disponibles en el mercado para producir un TAN (número total de ácido, mg KOH / g de aceite) de 13 (determinado mediante análisis de un control en blanco).

La velocidad de corrosión es de 1,034 mm/año (40,7 mpy) en un aceite mineral sin tratar.

A continuación el aceite mineral en la caldera se trata con superbases de aluminio/carboxilato de magnesio a una concentración de aproximadamente 2000 ppm. La caldera se calienta a 288 °C (550 °F) durante 20 horas con agitación. Las muestras de ensayo se recuperan y se comparan con una muestra de ensayo procedente de un aceite mineral sin tratar. La velocidad de corrosión observada es de 0,277 mm/año (10,9 mpy, milipulgadas por año). Se ensaya el aceite mineral para determinar su número de ácido y el resultado es 10,5.

Ejemplo 2

Una mezcla de gas que contenía nitrógeno y un 1 % de H₂S se roció en un aceite mineral en un recipiente de ensayo denominado normalmente caldera. Se usaron dos muestras de ensayo de acero al carbono cilíndricas C1018 en el ensayo para determinar la corrosión. Las muestras de ensayo se prepararon para el ensayo de granallado con microesferas.

El aceite mineral en la caldera se trató con suficiente ácido nafténico para producir un número total de ácido de 13 (determinado mediante análisis de un control en blanco).

A continuación el aceite mineral en la caldera se trata con una superbase de carboxilato de magnesio (preparada usando ácidos grasos de aceite de bogol (*tall oil*)). Se usa el aditivo de superbase metálica con TETRALIN, un agente de transferencia de hidrógeno a una concentración de aproximadamente 2000 ppm. La caldera se calienta a 288 °C (550 °F) durante 20 horas con agitación. Las muestras de ensayo se recuperan y se comparan con una muestra de ensayo sin tratar. La velocidad de corrosión es de 0,122 mm/año (4,8 mpy). Se ensaya el aceite mineral para determinar su número total de ácido y el resultado es 2,28.

Ejemplo 3

El aceite mineral usado en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 2 se ensaya antes y después del experimento midiendo el espectro de absorbancia infrarroja de las muestras usando un dispositivo FT-IR. La muestra tratada en el Ejemplo 1 mostraba una absorbancia considerablemente reducida, en comparación con la muestra sin tratar, a 1703 cm⁻¹, y 935 cm⁻¹. La muestra tratada en el Ejemplo 2 mostraba el pico de carbonilo a 1703 cm⁻¹ eliminado, y la absorbancia de la flexión fuera del plano del hidroxilo del ácido carboxílico a 934 cm⁻¹ reducida a casi el valor de referencia.

Ejemplo 4

Una mezcla de gas que contenía nitrógeno y un 1 % de H₂S se roció en gasóleo pesado de vacío (HVGO) en un recipiente de ensayo denominado normalmente caldera. Se usaron dos muestras de ensayo de acero al carbono cilíndricas C1018 en el ensayo para determinar la corrosión. Las muestras de ensayo se prepararon para el ensayo de granallado con microesferas.

El TAN del HVGO sin tratar era de 4,96.

La muestra de campo de HVGO en la caldera se trata después con un aditivo: un aditivo de superbase metálica aditivo con un agente de transferencia de hidrógeno, TETRALIN, a una concentración de aproximadamente 2000 ppm. La caldera se calienta a 288 °C (550 °F) durante 20 horas con agitación. Tras el experimento, se ensaya el HVGO para determinar su TAN y este tiene un valor de 2,21.

Ejemplo 5

Una mezcla de gas que contenía nitrógeno y un 1 % de H₂S se roció en un aceite mineral en un recipiente de ensayo denominado normalmente caldera. Se usaron dos muestras de ensayo de acero al carbono cilíndricas

C1018 en el ensayo para determinar la corrosión. Las muestras de ensayo se prepararon para el ensayo de granallado con microesferas.

5 El aceite mineral en la caldera se mezcló con una cantidad suficiente de ácidos nafténicos disponibles en el mercado para producir un número total de ácido de 13,9 (determinado mediante análisis de un control en blanco). La velocidad de corrosión es de 0,749 mm/año (29,5 mpy).

10 A continuación el aceite mineral en la caldera se trata con una superbase de carboxilato de magnesio (preparada usando ácidos grasos de aceite de bogol (*tall oil*)). Se usa el aditivo de superbase metálica con TETRALIN, un agente de transferencia de hidrógeno y un inhibidor de la corrosión a base de azufre, a una concentración de aproximadamente 2000 ppm. La caldera se calienta a 288 °C (550 °F) durante 20 horas con agitación. Las muestras de ensayo se recuperan y se comparan con una muestra de ensayo sin tratar. La velocidad de corrosión es de 0,155 mm/año (6,12 mpy). Se ensaya el aceite mineral para determinar su TAN y el resultado es 5,69.

15 Ejemplo 5

Una mezcla de gas que contenía nitrógeno y un 1 % de H₂S se roció en un aceite mineral en un recipiente de ensayo denominado normalmente caldera. Se usaron dos muestras de ensayo de acero al carbono cilíndricas C1018 en el ensayo para determinar la corrosión. Las muestras de ensayo se prepararon para el ensayo de granallado con microesferas.

Se analizó una muestra de campo de HVGO con un número total de ácido de 1,57 (determinado mediante análisis de un control en blanco). La velocidad de corrosión se determinó que era de 0,223 mm/año (8,8 mpy).

25 La muestra de campo de HVGO se trató después con una superbase de carboxilato de magnesio (preparada usando ácidos grasos de aceite de bogol (*tall oil*)). Se usa el aditivo de superbase metálica con TETRALIN, un agente de transferencia de hidrógeno y un inhibidor de la corrosión a base de azufre, a una concentración de aproximadamente 2000 ppm. La caldera se calienta a 288 °C (550 °F) durante 20 horas con agitación. Las muestras de ensayo se recuperan y se comparan con una muestra de ensayo sin tratar. No se observó corrosión sobre la superficie del metal. La acidez del aceite mineral resultó ser un TAN de 0,68.

Ejemplo 6

35 Se preparó un aceite mineral para tener un TAN de 1 usando ácidos nafténicos comerciales. La muestra se trató después con 350 ppm de una mezcla de una superbase de carboxilato de magnesio y TETRALIN, un agente de transferencia de hidrógeno, en una proporción de 6:1; a diversas temperaturas y el TAN de las muestras tratadas se anotó en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo 7

40 Se combinaron muestras de aceite mineral con ácidos nafténicos comerciales. Se usó el aceite de campo de HVGO tal como se recibió, sin ningún tratamiento previo. Las muestras se calentaron a 288 °C (550 °F) durante 20 horas con una mezcla de superbase de carboxilato de magnesio y TETRALIN, un agente de transferencia de hidrógeno. Las muestras se rociaron continuamente con un 1 % de H₂S en nitrógeno excepto cuando se indicó. Los TAN se anotaron para cada muestra antes del tratamiento, tras el rociado y calentamiento sin el aditivo, y tras el rociado y calentamiento con el aditivo.

Ejemplo 8

50 Se ensaya petróleo crudo para determinar su TAN y después se somete a destilación usando la norma ASTM D86. El petróleo crudo se trata con 125 ppm de un aditivo que es una mezcla de una superbase de carboxilato de magnesio y TETRALIN en una proporción de 9:1. Se produjeron queroseno y una fracción de diésel y se ensayaron para determinar su TAN. Los datos se anotan en la siguiente Tabla 3.

55 Ejemplo 9

60 El efecto sinérgico de mezclar una superbase metálica con un agente de transferencia de hidrógeno se demuestra ensayando cada componente por separado y después en combinación. El aceite HVGO y el aceite mineral se tratan con una superbase de carboxilato de magnesio y TETRALIN a 288 °C (550 °F) durante 20 horas. Los números TAN se muestran en la siguiente Tabla 4.

Discusión de los Ejemplos

65 Los ejemplos demuestran que el aditivo o aditivos de superbase metálica eran capaces de reducir la acidez del aceite y la velocidad de corrosión. También se observó una reducción de los picos asociados al grupo carbonilo (C=O) y de la absorbancia de la flexión fuera del plano del hidroxilo (O-H) del ácido carboxílico. Los ejemplos

demuestran también que el uso de un agente de transferencia de hidrógeno puede potenciar considerablemente el efecto de las superbases metálicas en cuanto a la reducción de la acidez.

TABLA 1

Temperatura (°C/°F)	TAN
21/70	1
66/150	0,87
121/250	0,63
177/350	0,47
232/450	0,45
288/550	0,45

5

TABLA 2

Muestra	Purga de gas	Superbase ppm	Agente de transferencia de hidrógeno ppm	TAN antes del tratamiento	TAN después del tratamiento sin aditivo	TAN después del tratamiento con aditivo
HVGO	H ₂ S	1600	200	4,96	3,28	2,21
HVGO	H ₂ S	900	100	1,57	1,26	0,62
HVGO	N ₂	900	100	1,57	1,26	0,84
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	300	50	0,33	nd	0,09
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	300	50	0,50	nd	0,17
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	300	50	2,12	nd	0,96
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	1600	400	13,7	10,6	2,28
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	1600	400	13,9	13,8	5,69

Tabla 3

Muestra	Destilado	TAN (mg KOH/g de aceite) antes del tratamiento	TAN (mg KOH/g de aceite) tras el tratamiento con aditivo
Petróleo crudo	Queroseno	0,11	< 0,05
Petróleo crudo	Diésel	0,28	< 0,05

10

Tabla 4

Muestra	Purga de gas	Superbase ppm	Agente de transferencia de hidrógeno ppm	TAN antes del tratamiento	TAN después del tratamiento con aditivo
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	1500	xx	13,9	10,9

ES 2 595 357 T3

Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	Xx	2000		8,64
Aceite mineral/ácidos nafténicos	H ₂ S	1600	400		2,28
HVGO	H ₂ S	1000	xx	1,57	0,82
HVGO	H ₂ S	Xx	1000		1,28
HVGO	H ₂ S	900	100		0,76

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar un hidrocarburo a fin de reducir la concentración de ácidos carboxílicos, que comprende mezclar el hidrocarburo con un aditivo que comprende una superbases metálica y un agente de transferencia de hidrógeno;
 5 en el que la superbases metálica es una superbases de carboxilato de magnesio; y
 en el que el agente de transferencia de hidrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en: 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; 1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 9,10-dihidroantraceno; 9,10-dihidrofenantreno; y combinaciones de los mismos.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo es petróleo crudo.
3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente introducir el hidrocarburo tratado en un conducto.
- 15 4. El proceso de la reivindicación 2, en el que el petróleo crudo tiene menos de un 2 por ciento en peso de agua presente.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 2, en el que el tratamiento se produce en una unidad seleccionada entre el grupo que consiste en un calentador de lodos de petróleo o una unidad de destilación primaria.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aditivo está presente en el hidrocarburo en una concentración de superbases metálica y agente de transferencia de hidrógeno de 5 a 2000 ppm en peso.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aditivo está presente en el hidrocarburo en una concentración de superbases metálica y agente de transferencia de hidrógeno de 25 a 1000 ppm en peso.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el aditivo está presente en el hidrocarburo en una concentración de superbases metálica y agente de transferencia de hidrógeno de 50 a 750 ppm en peso.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo y el aditivo se calientan hasta al menos 38 °C (100 °F), preferentemente al menos 93 °C (200 °F) y, más preferentemente, al menos 149 °C (300 °F).
- 35 10. Un aditivo útil para el proceso de la reivindicación 1, comprendiendo el aditivo una superbases metálica y un agente de transferencia de hidrógeno,
 en el que la superbases metálica es una superbases de carboxilato de magnesio; y
 en el que el agente de transferencia de hidrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en: 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; 1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 9,10-dihidroantraceno; 9,10-dihidrofenantreno; y combinaciones de los mismos.
- 40 11. El aditivo de la reivindicación 10, en el que la proporción entre la superbases metálica y el agente de transferencia de hidrógeno es de 99:1 a 1:99.
- 45 12. El aditivo de la reivindicación 10, en el que la proporción entre la superbases metálica y el agente de transferencia de hidrógeno es de 19:1 a 1:19.
13. El aditivo de la reivindicación 10, en el que la proporción entre la superbases metálica y el agente de transferencia de hidrógeno es de 9:1 a 1:9.
- 50 14. El aditivo de la reivindicación 10, en el que la proporción entre la superbases metálica y el agente de transferencia de hidrógeno es de 2:1 a 1:2.