(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 623 937**

(51) Int. CI.:

C10G 17/02 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2010 PCT/US2010/049211**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11035085**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010 E 10817869 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2480636**

(54) Título: **Método mejorado para eliminar metales y aminas del petróleo crudo**

(30) Prioridad:

21.09.2009 US 563583

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2017

(73) Titular/es:

NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US

(72) Inventor/es:

GARCIA, JUAN M. III;
LORDO, SAMUEL A. y
BRADEN, MICAHEL L.

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

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 mejorado para eliminar metales y aminas del petróleo crudo

Campo técnico

Esta invención se refiere a un proceso para la eliminación de metales, particularmente calcio, de crudos de petróleo, que tienen niveles inaceptablemente altos de tales metales en procesos de desalación de refinería, donde se añaden ciertos ácidos hidroxicarboxílicos al petróleo crudo en vez de al agua de lavado.

Antecedentes de la invención

Unas pocas materias primas de crudo de petróleo, pero crecientemente importantes, contienen niveles de metales tales como hierro y calcio que las hacen difíciles, si no imposibles de procesar con el uso de técnicas de refinación convencionales. Por ejemplo, los contaminantes de calcio que causan problemas particulares pueden tomar la forma de compuestos no porfirínicos, unidos con organometales. Una clase de estos compuestos que contienen calcio incluyen naftenatos de calcio y sus series homólogas. Estos compuestos de organocalcio no se separan de la materia prima por procesos de desalación normales, y en una técnica de refinación convencional pueden causar incrustaciones en el horno de coque, excluir el combustible residual por la especificación para metales y resultar en la muy rápida desactivación de los catalizadores de hidroprocesamiento. Un ejemplo de materias primas que demuestran niveles objetablemente altos de compuestos de calcio son los crudos de Doba de África Occidental.

El uso de ácidos hidroxicarboxílicos para ayudar a la eliminación de metales, que incluyen calcio y hierro del petróleo crudo en procesos de desalación de refinería, se describe en las Patentes de Estados Unidos núms. 4,778,589 y 4,789,463, respectivamente.

En la Patente de Estados Unidos núm. 7,497,943 se describe un método para eliminar metales del petróleo crudo en procesos de desalación de refinería, en el cual se añade una variedad de ácidos, que incluye ácido hidroxicarboxílico C2-C4 al agua de lavado antes de poner en contacto el agua de lavado con el petróleo crudo.

Un método para eliminar el hierro del petróleo crudo en procesos de desalación de refinería donde se añaden varios quelantes al petróleo crudo antes de la adición del agua de lavado se describe en la Patente de Estados Unidos núm. 5,080,779.

Resumen de la invención

Inesperadamente hemos descubierto que la adición de ácidos hidroxicarboxílicos, que incluyen ácido láctico y ácido málico, y agua de lavado por separado al petróleo crudo en operaciones convencionales de desalación de petróleo crudo, resulta en mejor eliminación de aminas y contaminantes metálicos unidos y no unidos, particularmente calcio, del petróleo crudo.

Por consiguiente, en una modalidad, esta invención es un método de eliminar metales y aminas del petróleo crudo que comprende añadir una cantidad efectiva para eliminar metales de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos seleccionados de ácido láctico y ácido málico y sales de estos a dicho petróleo crudo; añadir agua de lavado a dicho petróleo crudo; mezclar dicho petróleo crudo, ácido y agua de lavado para formar una emulsión; y descomponer dicha emulsión en una fase acuosa y petróleo crudo que tienen un contenido reducido de metales.

Descripción detallada de la invención

En operaciones de desalación de petróleo crudo en refinería, una emulsión agua en aceite (w/o) se forma intencionalmente mediante adición de agua, referida comúnmente como "agua de lavado", al petróleo crudo, agua de lavado que se admite en el orden de aproximadamente 3 a 10 por ciento en volumen en base al petróleo crudo. El agua de lavado se añade al crudo y se mezcla íntimamente para transferir las impurezas tales como los cloruros en el crudo hacia la fase de agua. La emulsión w/o se bombea después hacia la unidad desaladora donde ocurre la separación de las fases debido a la coalescencia de las pequeñas gotitas de agua en gotas progresivamente más grandes y a la separación final por gravedad del aceite y la fase de agua subyacente.

Los desaladores se proporcionan ordinariamente con electrodos para impartir un campo eléctrico en el desalador. Esto sirve para polarizar las moléculas de agua dispersas. Las moléculas dipolo así formadas, ejercen una fuerza de atracción entre los polos opuestamente cargados con la fuerza de atracción incrementada que aumenta la velocidad de coalescencia de las gotas de agua en diez hasta cien veces. Las gotas de agua, además, se mueven rápidamente en el campo eléctrico, lo que promueve así colisiones aleatorias que mejoran aún más la coalescencia.

Además, los desaladores se proporcionan, generalmente, con medios que imparten calor y medios de control de presión para controlar respectivamente la temperatura y la presión dentro de los recipientes. Típicamente, las temperaturas del

desalador se mantienen en 93 a 149 °C (200-300 °F). El calor reduce la viscosidad de la fase continua (es decir, el petróleo) lo que acelera, por tanto, la sedimentación de las gotas de agua coaguladas. Esto incrementa, además, la capacidad del petróleo en bruto para disolver ciertos estabilizadores orgánicos de la emulsión que pueden haberse añadido o están naturalmente en el crudo.

La presión del desalador se mantiene suficientemente alta para evitar la evaporación del petróleo crudo o el agua. La evaporación causa que el agua se arrastre dentro del petróleo crudo que sale del desalador. Generalmente, la presión del desalador a temperaturas de operación debe ser 1,4 bar (20 psi) por encima de la presión del petróleo crudo o del vapor de agua, cualquiera que sea inferior.

Después de la separación de las fases de la emulsión w/o, el crudo comúnmente se extrae de la parte superior del desalador y se envía a la torre fraccionadora en unidades de crudo u otros procesos de refinería. La fase de agua que contiene compuestos de sales metálicas solubles en agua y sedimento se descarga como efluente.

Esta invención es una operación mejorada de la desalación de refinería que comprende (i) proporcionar petróleo crudo; (ii) añadir agua de lavado al petróleo crudo y mezclar para formar una emulsión; y (iii) descomponer la emulsión para proporcionar una fase acuosa y petróleo crudo que tiene un reducido contenido de metales y aminas en el cual la mejora comprende añadir una cantidad efectiva que elimina metales de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, seleccionados de ácido málico y ácido láctico y sales de estos al petróleo crudo por separado del agua de lavado. Las sales de los ácidos hidroxicarboxílicos incluyen; por ejemplo, sales de metales alcalinos tales como sales de sodio y potasio y sales de amonio. "Por separado del agua de lavado" significa un punto de adición separado el cual puede ser corriente arriba o corriente abajo de la adición del agua de lavado.

"Petróleo crudo" significa cualquier materia prima de hidrocarburos usada en operaciones de refinería que incluye crudo de petróleo, residuos de la destilación atmosférica o al vacío, petróleos desasfaltados por solventes derivados de esos crudos y residuos, esquisto bituminoso, hulla licuada, arena bituminosa beneficiada y lo similar y mezclas de estos. El petróleo crudo puede tratarse, además con uno o más auxiliares de procesamiento que incluyen solventes, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión y lo similar. En una modalidad, el crudo es crudo de petróleo. En una modalidad, el crudo de petróleo es crudo de Doba o esquistos de crudos que comprende crudo de Doba.

Los metales adecuados para eliminar con el uso del proceso de esta invención incluyen, pero sin limitarse a calcio, hierro, cinc, silicio, níquel, sodio, potasio, vanadio, y lo similar y mezclas de estos. En una modalidad, los metales incluyen hierro y calcio. En una modalidad, el metal es calcio y sus formas unidas o no unidas.

Las aminas adecuadas para eliminar con el uso del proceso de esta invención incluyen, pero sin limitarse a monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N- metiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, morfolina, N-metil morfolina, etilendiamina, metoxipropilamina, N-etil morfolina, N-metil etanolamina, N-metil dietanolamina y lo similar y mezclas de estas.

El ácido málico, y/o láctico pueden añadirse como una solución acuosa. En una modalidad, la solución acuosa comprende 40 a 70 por ciento en peso de los ácidos.

La cantidad efectiva de ácido málico y/o láctico es la cantidad de ácido requerida para lograr la cantidad deseada de eliminación de metales o aminas del petróleo crudo, y puede determinarse por un experto en la técnica mediante la consideración de las características de los ácidos, del petróleo crudo que se trata y de cualquiera de los parámetros de proceso adicionales.

En una modalidad, la cantidad de ácido añadida al petróleo crudo es una cantidad suficiente para resultar en un pH de 3 a 6 en la solución acuosa separada.

Generalmente, se añade de 1 a 2,000 ppm de los ácidos hidroxicarboxílicos al petróleo crudo. En una modalidad, se añade de 10 a 500 ppm de los ácidos hidroxicarboxílicos al petróleo crudo.

En una modalidad, el ácido hidroxicarboxílico es ácido málico.

Los ácidos hidroxicarboxílicos pueden usarse en combinación con uno o más adyuvantes empleados en los procesos de desalación de refinería, que incluyen inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, reguladores del pH, agentes formadores de complejos metálicos, inhibidores de incrustaciones, solventes de hidrocarburos y lo similar. Los adyuvantes pueden añadirse independientemente al petróleo crudo, al agua de lavado o formularse con la solución ácida. Por ejemplo, los adyuvantes solubles en petróleo tales como los desemulsionantes e inhibidores de la corrosión pueden añadirse directamente al petróleo crudo, mientras los adyuvantes solubles en agua pueden formularse con los ácidos o añadirse al agua de lavado.

En una modalidad, uno o más desemulsionantes se añaden al petróleo crudo o al agua de lavado.

En una modalidad, uno o más inhibidores de la corrosión se añaden al petróleo crudo o al agua de lavado.

En una modalidad, uno o más inhibidores de la corrosión se añaden al agua de lavado.

En una modalidad, los ácidos hidroxicarboxílicos se añaden al petróleo crudo corriente arriba del agua de lavado que contiene el inhibidor de la corrosión.

En una modalidad, los ácidos hidroxicarboxílicos se añaden al petróleo crudo corriente abajo del agua de lavado que contiene el inhibidor de la corrosión.

En una modalidad, uno o más agentes formadores de complejos metálicos, no se incluyen ácido málico y ácido láctico, en el petróleo crudo o al agua de lavado.

Los agentes formadores de complejos metálicos incluyen una amplia clase de productos químicos que coordinan o forman complejos con iones metálicos. Los agentes formadores de complejos metálicos representativos incluyen, pero sin limitarse a ácido etilendiaminatetra acético (EDTA), ácido glicólico, ácido glucónico, ácido tioglicólico, ácido tartárico, ácido mandélico, ácido cítrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido nitrolotriacético (NTA), etilendiamina (EDA), ácido metanosulfónico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ditiocarbamatos, y ditiocarbamatos poliméricos y lo similar y sales de estos.

En una aplicación de refinería representativa, el petróleo crudo que contiene 70 ppm de calcio se procesa en una operación de desalación convencional que comprende un tren de precalentamiento que incluye intercambiadores de precalentamiento, una válvula de mezclado corriente abajo del tren de precalentamiento y un desalador electrostático. Se procesan más de 23848 m^3/día (150,000 barriles/día) de petróleo crudo que contiene 20 % (4770 m^3 o 30,000 barriles/día de petróleo crudo de Doba. El agua de lavado tratada con el inhibidor de la corrosión se añade a la corriente de petróleo crudo en una tasa de 5 % (1192 m^3/día o 7,500 barriles/día). Una solución acuosa al 50 % de ácido hidroxicarboxílico se añade a la carga de crudo en una tasa de dosificación de 7,6 a 11,4 m^3/día (2,000 a 3500 gal/día) corriente arriba del agua de lavado. La emulsión de petróleo crudo formada mediante la válvula de mezclado se descompone por coalescencia electrostática en el desalador para efectuar la eliminación de hasta 95 % del calcio del petróleo crudo.

Lo anterior puede entenderse mejor mediante la referencia al siguiente Ejemplo, el cual se presenta para propósitos de ilustración y no se pretende para limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1 (no acorde con la invención)

Una solución al 50 por ciento en peso de petróleo crudo en tolueno se calienta durante 20 minutos a 82 °C (180°F) y la muestra calentada de petróleo crudo se mezcla después con una solución acuosa de ácido hidroxicarboxílico al 10 por ciento en peso. La mezcla se calienta y se agita durante 30 minutos. Al final del ciclo de extracción, las muestras se calientan inmediatamente durante un segundo ciclo de calentamiento de 10 minutos, después de lo cual se dejan separar las fases en un embudo de separación. El contenido de calcio y hierro de las fases recuperadas se determina mediante análisis por ICP. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Agente de tratamiento	Blanco	Ácido hidroxicarboxílico, 1,54 equiv. molar	Ácido hidroxicarboxílico 2,47 equiv. molar
Calcio eliminado	8,3 ppm	94,3 %	93 %
Hierro eliminado	35 ppm	70 %	70 %

Aunque la presente invención se describe anteriormente en relación con modalidades representativas o ilustrativas, estas modalidades no pretenden ser exhaustivas o limitantes de la invención.

Reivindicaciones

1. Un método de eliminar metales y aminas del petróleo crudo que comprende añadir una cantidad efectiva para eliminar metales de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos seleccionados de ácido láctico y ácido málico y sales de estos a dicho petróleo crudo; añadir por separado agua de lavado a dicho petróleo crudo y mezclar dicho petróleo crudo, ácido y agua de lavado para formar una emulsión; y descomponer dicha emulsión en una fase acuosa y petróleo crudo que tienen un contenido reducido de metales, en donde dichos ácidos hidroxicarboxílicos se añaden al petróleo crudo corriente arriba del agua de lavado.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el ácido hidroxicarboxílico es ácido málico o una sal de este.

3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el metal es calcio.

4. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde la cantidad efectiva de ácido hidroxicarboxílico que elimina metales es la cantidad de ácido hidroxicarboxílico requerida para ajustar el pH de la fase acuosa separada a un intervalo de 3 a 6.

5. El método de conformidad con la reivindicación 1, que comprende además añadir uno o más desemulsionantes al petróleo crudo o al agua se lavado.

6. El método de conformidad con la reivindicación 1, que comprende además agregar uno o más inhibidores de la corrosión al petróleo crudo o al agua de enjuague.

7. El método de conformidad con la reivindicación 1, que comprende además añadir uno o más agentes formadores de complejos metálicos, sin incluir ácido málico y ácido láctico, al petróleo crudo o al agua de lavado.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde uno o más inhibidores de la corrosión se añaden al agua de lavado.

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha emulsión se descompone con el uso de coalescencia electrostática.

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el crudo es crudo de petróleo.

11. El método de conformidad con la reivindicación 10, en donde el crudo de petróleo comprende crudo de Doba.

12. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho método es un proceso de desalación de refinería.