

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 905**

51 Int. Cl.:

G01N 33/28

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014** **E 14306834 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 2876440**

54 Título: **Procedimiento de estimación de valores representativos de distribuciones de azufre y de carbono en un producto de petróleo crudo que contiene azufre**

30 Prioridad:

20.11.2013 FR 1361389

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2019

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**HOFF, ANNE;
LAMOUREUX-VAR, VIOLAINE;
MEYER, TRYGVE y
PILLOT, DANIEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 724 905 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

Procedimiento de estimación de valores representativos de distribuciones de azufre y de carbono en un producto de petróleo crudo que contiene azufre

El campo de la invención se refiere a un método que usa un aparato Rock-Eval™ (IFPEN) que comprende un dispositivo para caracterizar cuantitativamente el azufre (Rock-Eval de Azufre). A partir del análisis de una muestra de unos pocos miligramos de producto de petróleo crudo que contiene azufre, este método permite estimar los valores de:

- la distribución de azufre y carbono en el residuo atmosférico y el residuo al vacío, y
- el contenido de azufre del coque en relación con el carbono del coque, como resultado de la destilación de este producto de petróleo crudo.

Este método está especialmente destinado al campo de la refinación de productos petrolíferos.

Técnica anterior

El documento WO 2010/049609, que describe el método y el procedimiento de Rock-Eval para el análisis del azufre, es particularmente conocido. El Rock-Eval es un dispositivo que comprende al menos un horno de pirólisis en una atmósfera inerte y al menos un horno de oxidación. En particular, se agrega un módulo de medición de azufre a este dispositivo para el análisis de azufre.

La técnica anterior que se aplica a la refinación para estimar el contenido de azufre y de carbono de los residuos de destilación puede ser especialmente:

- a. El azufre total en los petróleos crudos y en las fracciones de destilación del petróleo crudo se mide convencionalmente mediante los métodos ASTM D4294 (RX de fluorescencia) y ASTM D5453 (fluorescencia UV).
- b. El carbono en los petróleos crudos y en las fracciones de destilación del petróleo crudo se mide mediante el método ASTM D5291.
- c. El potencial de coque de los residuos se mide mediante los métodos ASTM D189 (Conradson Carbon Residue - CCR) y ASTM D4530 (Micro Carbon Residue - MCR).

El coque, como tal, no está presente en el petróleo crudo antes del tratamiento de este último por craqueo térmico y, por lo tanto, no se mide en el crudo. Sin embargo, el potencial para generar coque varía de un crudo a otro y puede medirse mediante métodos convencionales que son relativamente complejos y prolongados. La presente invención permite paliar estos inconvenientes.

Compendio de la invención:

La invención se refiere a un procedimiento de estimación según la reivindicación 1.

Por lo tanto, utilizando mediciones simples de tipo Rock-Eval, los refinadores pueden obtener rápidamente información útil sobre la distribución de azufre entre productos pirolizables y coque de diferentes tipos de productos derivados del petróleo.

La invención se comprenderá mejor y sus ventajas aparecerán más claramente al leer la descripción que sigue y los ejemplos, de ninguna manera limitantes, e ilustrados por las figuras adjuntas, entre las cuales:

- las Figuras 1a y 1b muestran las mediciones de los compuestos liberados durante la pirólisis de un producto de petróleo que contiene azufre, con el Rock-Eval equipado con un dispositivo para analizar el azufre (como se describe en el documento WO 2010/049609), en función de la temperatura de la muestra (eje vertical a la derecha) y tiempo de calentamiento (eje horizontal):

- Figura 1a: se refiere a los productos orgánicos medidos por un detector de ionización de llama (FID),

- Figura 1b: se refiere al SO₂ medido por un detector de UV después de la oxidación de los efluentes de pirólisis.

- las Figuras 2a, 2b, 2c proporcionan las medidas de los compuestos liberados durante la oxidación del residuo de pirólisis de un producto de petróleo que contiene azufre, con el azufre Rock-Eval (como se describe en el documento WO 2010/049609), de acuerdo con la temperatura de la muestra (eje vertical a la derecha) y el tiempo de calentamiento (eje horizontal):

- Figura 2a: CO₂ medido por un detector UV,

- Figura 2b: CO medido por un detector UV,

- Figura 2c: SO₂ medido por un detector UV,

- la Figura 3 muestra el contenido de carbono medido por Rock-Eval en un residuo de pirólisis (ordenada) en función del contenido de carbono medido por el método convencional de medición de residuos de carbono Micro Carbon Residue - MCR, ASTM D4530 (en abscisas),

- la figura 4 muestra la señal de SO₂ durante la pirólisis del aceite pesado A, de su residuo atmosférico, de su residuo al vacío y de sus asfaltenos,

- la figura 5 proporciona la señal de SO₂ durante la oxidación del aceite pesado A, de su residuo atmosférico, de su residuo al vacío y de sus asfaltenos.

Objeto de la invención

En este método, el análisis de una muestra de producto de petróleo se lleva a cabo con el dispositivo Rock-Eval equipado con un dispositivo para medir el azufre. El dispositivo completo se describe en detalle en la patente de referencia WO 2010/049609.

En este método, según el tipo de producto analizado, se requieren entre 3 mg y 15 mg de carga por análisis. La muestra se coloca en un recipiente de Rock-Eval entre dos capas de sílice finamente molida. El análisis se realiza en dos etapas automatizadas. La primera etapa, llamada pirólisis, consiste en calentar la muestra del producto de petróleo bajo una corriente continua de gas inerte, que puede ser nitrógeno. La temperatura de la muestra aumenta desde una temperatura inicial comprendida entre 100°C y 180°C a una temperatura final comprendida entre 650°C y 800°C, siguiendo un programa de temperatura predefinido. Durante esta primera etapa, la muestra de producto derivado del petróleo libera efluentes carbonosos y sulfurosos que son arrastrados por el flujo de gas inerte a analizadores específicos donde se miden continuamente. La Figura 1a muestra los picos medidos, de manera conocida, S1r, S2a, S2b que caracterizan los compuestos hidrocarbonados. Los picos S1r y S2a se derivan de la termovaporización del producto de petróleo, mientras que el pico S2b se deriva del craqueo térmico del producto de petróleo.

Al mismo tiempo, una fracción de los efluentes de pirólisis entran en un horno de oxidación. El azufre contenido en estos efluentes se oxida en SO₂ y se transporta al analizador específico para la medición continua. Un ejemplo de resultado de esta medición se muestra en la Figura 1b.

Al final de la pirólisis, queda en la parte inferior del recipiente un residuo del producto petrolífero, que se llama residuo de pirólisis. Este residuo se transfiere en su recipiente a un horno de oxidación. La segunda etapa del análisis se llama oxidación y consiste en calentar el residuo de pirólisis bajo un flujo continuo de aire de acuerdo con un programa de temperatura predefinido. La temperatura inicial está comprendida entre 300°C y 400°C, y la temperatura final está comprendida entre 700°C y 1200°C, dependiendo del tipo de producto analizado.

Durante esta segunda etapa, el residuo de pirólisis de la muestra se oxida y libera gases de carbono y azufre, que son conducidos por el flujo de aire a los analizadores específicos donde se miden continuamente. Un ejemplo de un resultado de estas mediciones se muestra en las Figuras 2a, b y c: en (a) medición de CO₂, en (b) medición de CO, y en (c) medición de SO₂. De este análisis, se deducen varios parámetros básicos que caracterizan el azufre y el carbono del producto petrolífero, en particular Sulf_{oxi} y RC. En este método, la calibración del Rock-Eval se realiza de antemano utilizando gases estándar que contienen CO, CO₂ y SO₂ y productos petrolíferos de referencia cuyo contenido de elementos carbono y azufre son conocidos.

Entre los parámetros básicos proporcionados por el Rock-Eval de Azufre, se utilizan cuatro parámetros en este método:

- S2b define la proporción en masa de compuestos pirolizables pesados en la muestra del producto de petróleo.

Es la masa de compuestos orgánicos liberados por la muestra mediante craqueo térmico durante la fase de pirólisis entre aproximadamente 400°C y la temperatura de pirólisis final (Figura 1a), relativa a la masa inicial de la muestra de producto de petróleo. Estos compuestos orgánicos son los compuestos más pesados de la fracción pirolizable del aceite. A partir de este parámetro, es posible estimar la proporción en masa de carbono en los compuestos pirolizables pesados, suponiendo que el contenido en masa de carbono de estos compuestos es del 83%.

S2b se muestra generalmente en la siguiente unidad: 'g (compuestos orgánicos)/1000 g (muestra).

- Sulf_{S2b} define la proporción en masa de azufre en los compuestos pirolizables pesados de la muestra de producto de petróleo.

Es la masa de azufre emitida por la muestra durante el craqueo térmico durante la fase de pirólisis que se produce entre aproximadamente 400°C y la temperatura final de pirólisis (Figura 1b), simultáneamente con la liberación de productos orgánicos del pico S2b, y se refiere a la masa inicial de la muestra del producto petrolífero.

Sulf_{S2b} se muestra generalmente en la siguiente unidad: g (azufre)/100 g (muestra)

• RC (carbono residual) define la proporción en masa de carbono del residuo de pirólisis en la muestra de producto de petróleo.

Es la masa de carbono en la muestra residual después de la pirólisis, en relación con la masa inicial de la muestra del producto de petróleo; este carbono se libera durante la fase de oxidación del residuo de pirólisis, entre 350°C y la temperatura máxima de oxidación que puede variar entre 700 y 1200°C según el programa de temperatura elegido (Figuras 2a y 2b). RC se calcula a partir de las mediciones de S4CO₂ y S4CO de acuerdo con, por ejemplo, la siguiente fórmula:

$$RC = S4CO_2 \times 12/440 + S4CO \times 12/280,$$

donde:

• S4CO₂ es el pico de CO₂ medido durante la fase de oxidación, en mg (CO₂)/g (muestra).

• S4CO es el pico de CO medido durante la fase de oxidación, en mg (CO)/g (muestra).

RC se suele dar en la siguiente unidad: g (C)/100 g (muestra)

• Sulf_{oxi} define la proporción en masa de azufre en el residuo de pirólisis de la muestra del producto de petróleo.

Es la masa de azufre residual después de la pirólisis en relación con la masa de la muestra inicial; este azufre se libera durante la oxidación del residuo de pirólisis, entre 350°C y la temperatura máxima de oxidación (Figura 2c), simultáneamente con la liberación de carbono residual RC.

Sulf_{oxi} se da generalmente en la siguiente unidad: g (azufre)/100 g (muestra).

Los compuestos orgánicos que se liberan durante la pirólisis entre aproximadamente 400°C y la temperatura de pirólisis final, y que se caracterizan por los parámetros S2b (para carbono) y Sulf_{S2b} (para azufre), se derivan de la fracción pesada pirolizable del producto de petróleo analizado, que es térmicamente craqueable.

Los compuestos orgánicos que se liberan durante la oxidación del residuo de pirólisis, y que se caracterizan por los parámetros RC (para carbono) y Sulf_{oxi} (para azufre), se derivan de la fracción pesada no pirolizable del producto de petróleo analizado.

Se ha observado que esta fracción pesada no pirolizable definida por el análisis de Rock-Eval parece ser representativa del coque obtenido después de refinar una carga de petróleo. Esto se apoya en la correlación observada entre el parámetro RC (carbono residual) de Rock-Eval y el contenido de carbono del residuo obtenido por ASTM D189 (CCR) y ASTM D4530 (MCR), este residuo es en sí representativo del coque obtenido al refinar un producto de petróleo (Figura 3).

A partir de esta concepción del origen de los efluentes de pirólisis y oxidación de Rock-Eval, se pueden definir cuatro indicadores que describen la proporción de azufre y carbono en la fracción pesada pirolizable (PHF=Pyrolyzable Heavy Fraction) y en el coque.

Dos indicadores describen la proporción de azufre en la fracción pesada pirolizable (Pyrolyzable Heavy Fraction: PHF) y en el coque:

$$a. S^{PHF} = Sulf_{S2b} / [Sulf_{S2b} + Sulf_{oxy}], \quad \text{expresado en g/g}$$

$$b. S^{COQUE} = Sulf_{oxy} / [Sulf_{S2b} + Sulf_{oxy}], \quad \text{expresado en g/g.}$$

Verifican la siguiente igualdad

$$S^{PHF} + S^{COQUE} = 1$$

Dos indicadores describen la proporción de carbono en la fracción pesada pirolizable (Pyrolyzable Heavy Fraction: PHF) y en coque:

$$c. C^{PHF} = S2b \cdot 0,083 / [S2b \cdot 0,083 + RC], \quad \text{expresado en g/g}$$

$$d. C^{COQUE} = RC / [S2b \cdot 0,083 + RC] \quad \text{expresado en g/g}$$

Verifican la siguiente igualdad:

$$C^{PHF} + C^{COQUE} = 1$$

Un quinto indicador describe la riqueza del coque en azufre con respecto al carbono, siendo el carbono el elemento principal del coque:

e. $Sulf_{oxi}/RC$ expresado en g/g

Estos 5 indicadores se utilizan en el contexto de la presente invención. Los intereses y beneficios de los 5 indicadores de la invención para el procedimiento, en comparación con los métodos de evaluación existentes, son:

a. No se conoce ningún método que, en un solo análisis, distinga compuestos de azufre térmicamente extraíbles de aquellos térmicamente craqueables y aquellos térmicamente refractarios.

b. Por lo que sabemos, tampoco existe un método que separe simultáneamente las especies de carbono extraíbles de aquellas térmicamente craqueables y aquellas térmicamente refractarias.

Ejemplos

Se analizaron ocho muestras de productos de petróleo con Rock-Eval de Azufre y se cuantificaron los indicadores S^{PHF} , S^{COQUE} , C^{PHF} , C^{COQUE} , $Sulf_{oxi}/RC$.

Estas muestras son:

- un aceite pesado A y un aceite convencional B,
- su respectivo residuo atmosférico, después de la destilación atmosférica,
- su respectivo residuo al vacío, después de la destilación al vacío del residuo atmosférico,
- su respectiva fracción de asfaltenos.

Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 1 y 2 y en las Figuras 4 y 5.

Tabla 1: Parámetros de caracterización de carbono de muestras por análisis de Rock-Eval de Azufre

	TOC % en peso	RC % en peso	S2b mg/g	C^{PHF} g/g	C^{COQUE} g/g
Aceite pesado A	81,8	8,4	508	0,83	0,17
Residuo atmosférico A	81,0	9,9	608	0,84	0,16
Residuo al vacío A	76,8	16,0	724	0,79	0,21
Asfaltenos A	78,0	33,5	489	0,55	0,45
Aceite convencional B	82,1	1,9	243	0,91	0,09
Residuo atmosférico B	84,0	2,9	490	0,93	0,07
Residuo al vacío B	80,3	6,1	849	0,92	0,08
Asfaltenos B	84,6	39,2	511,9	0,52	0,48

Tabla 2: Parámetros de caracterización de azufre de muestras mediante análisis de Rock-Eval de Azufre

	Sulf % en peso	$Sulf_{oxi}$ % en peso	$Sulf_{S2b}$ % en peso	S^{PHF} g/g	S^{COQUE} g/g	$Sulf_{oxi}/RC$ g/g
Aceite pesado A	4,8	0,6	3,4	0,84	0,16	0,07
Residuo atmosférico A	5,5	0,7	3,9	0,84	0,16	0,07
Residuo al vacío A	6,2	1,0	5,1	0,83	0,17	0,06
Asfaltenos A	8,3	3,5	4,7	0,57	0,43	0,11
Aceite convencional B	1,8	0,0	1,1	0,97	0,03	0,02
Residuo atmosférico B	2,9	0,1	1,8	0,96	0,04	0,03
Residuo al vacío B	3,4	0,2	3,1	0,95	0,05	0,03
Asfaltenos B	4,1	1,5	2,6	0,63	0,37	0,04

La Figura 4 indica que solo una parte de los compuestos pesados pirolizables de azufre del aceite están presentes en los residuos de destilación y en los asfaltenos. Sin embargo, para el caso del residuo atmosférico, en la Figura 4, se ve que contiene casi tantos compuestos de azufre pirolizables pesados como el aceite de partida.

La Figura 5 sugiere que ciertos compuestos de azufre que componen los residuos de pirólisis de los residuos de destilación y los asfaltenos son diferentes de los del residuo de pirólisis del aceite.

5 Comparando los cinco indicadores de S^{PHF} , S^{COQUE} , C^{PHF} , C^{COQUE} , $Sulf_{oxi}/RC$ en las Tablas 1 y 2, los aceites crudos, sus residuos de destilación atmosférica y sus residuos de destilación al vacío, se observan resultados muy similares. En comparación, estos cinco indicadores aplicados a los asfaltenos muestran resultados muy diferentes de los obtenidos para los aceites crudos y los residuos de destilación.

10 Esto muestra claramente que los valores de los indicadores de acuerdo con la invención, (S^{PHF} , S^{COQUE} , C^{PHF} , C^{COQUE} , $Sulf_{oxi}/RC$), obtenidos en crudo utilizando un análisis de Rock-Eval (S_{2b} , $Sulf_{S2b}$, $Sulf_{oxi}$, RC), permiten estimar los de residuos de destilación. Estas estimaciones rápidas, y por lo tanto económicas, son muy ventajosas para evaluar la reactividad térmica del azufre y el carbono en los residuos de una carga por refinar.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para estimar, para un producto de petróleo crudo que contiene azufre, valores representativos de las distribuciones de azufre y de carbono en los residuos atmosféricos y al vacío de la destilación, y un valor representativo del azufre del coque, en el que se realizan las siguientes etapas:

- a partir de una muestra de unos pocos miligramos de dicho producto crudo de petróleo que contiene azufre, se miden al menos los parámetros S_{2b} , $Sulf_{S_{2b}}$, RC , $Sulf_{oxi}$ usando un dispositivo que comprende al menos un horno de pirólisis en una atmósfera inerte y al menos un horno de oxidación, que comprende un módulo de medición de azufre, siendo S_{2b} la proporción en masa de compuestos pirolizables pesados contenidos en dicha muestra, siendo $Sulf_{S_{2b}}$ la proporción en masa de azufre en los compuestos pirolizables pesados contenidos en dicha muestra, siendo RC la proporción en masa de carbono del residuo de pirólisis de dicha muestra, y siendo $Sulf_{oxi}$ es la proporción en masa de azufre en el residuo de pirólisis de dicha muestra,

- de dichas mediciones de dichos parámetros se deducen dichos valores de distribución de azufre y carbono en los residuos de destilación y un contenido de azufre relacionado con el carbono en el coque, donde dichos valores representativos de las distribuciones de azufre y carbono en residuos atmosféricos y al vacío resultantes de la destilación se determinan de acuerdo con:

- $S^{PHF} = Sulf_{S_{2b}} / [Sulf_{S_{2b}} + Sulf_{oxi}]$, donde S^{PHF} corresponde a la proporción de azufre en la fracción pesada pirolizable, con dichos parámetros $Sulf_{S_{2b}}$, $Sulf_{S_{2b}}$ y $Sulf_{oxy}$ expresados en gramo por gramo de dicha muestra,

- $S^{COQUE} = Sulf_{oxi} / [Sulf_{S_{2b}} + Sulf_{oxi}]$, donde S^{COQUE} corresponde a la proporción de azufre en el coque, con dichos parámetros $Sulf_{S_{2b}}$, $Sulf_{S_{2b}}$ y $Sulf_{oxi}$ expresados en gramo por gramo de dicha muestra,

con $S^{PHF} + S^{COQUE} = 1$,

- $C^{PHF} = S_{2b} * 0,083 / [S_{2b} * 0,083 + RC]$, donde C^{PHF} corresponde a la proporción de carbono en la fracción pesada pirolizable, con dichos parámetros S_{2b} y RC expresados en gramo por gramo de dicha muestra,

- $C^{COQUE} = RC / [S_{2b} * 0,083 + RC]$, donde C^{COQUE} corresponde a la proporción de carbono en el coque, con dichos parámetros S_{2b} y RC expresados en gramo por gramo de dicha muestra,

con $C^{PHF} + C^{COQUE} = 1$;

y el valor representativo del contenido de azufre en relación con el carbono de coque determinado según:

$Sulf_{oxi} / RC$, con dichos parámetros $Sulf_{oxi}$ y RC expresados en gramo por gramo de dicha muestra.

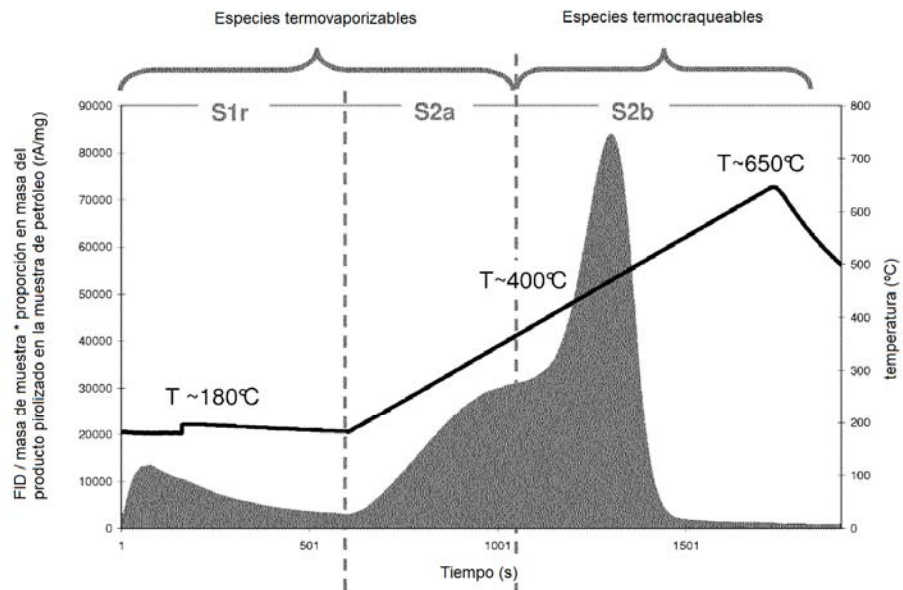


Figura 1a

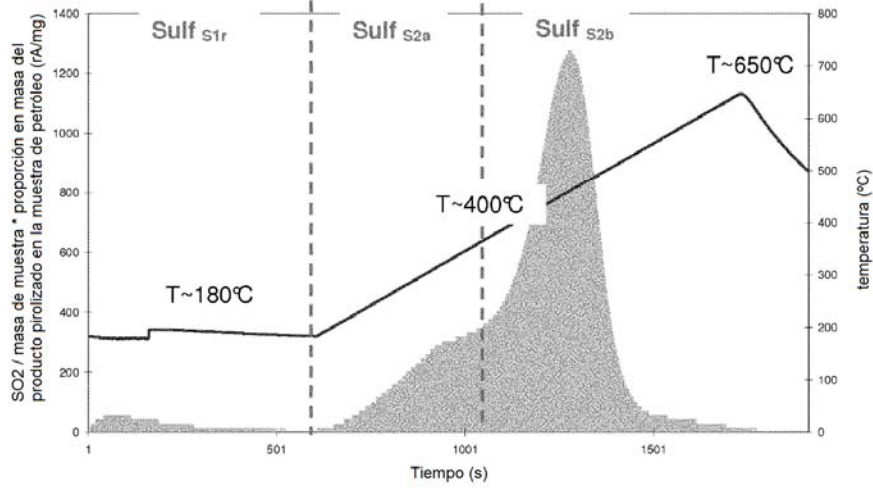


Figura 1b

Especies termorrefractarias (oxidación)

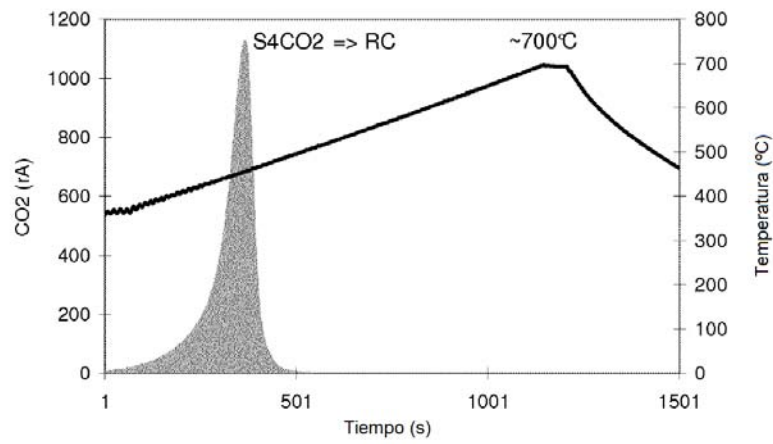


Figura 2a

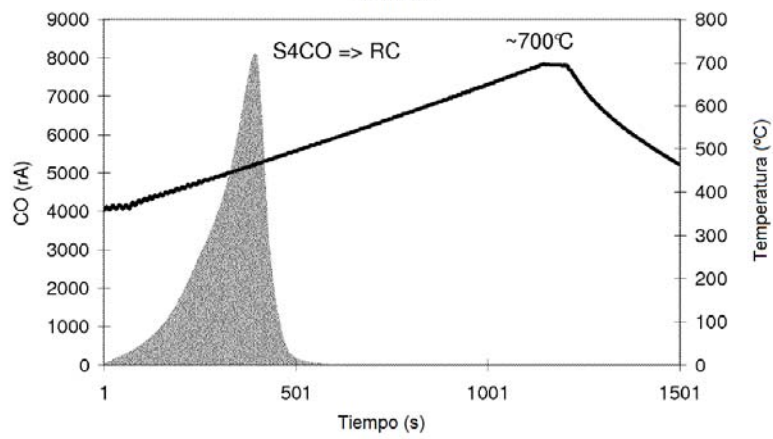


Figura 2b

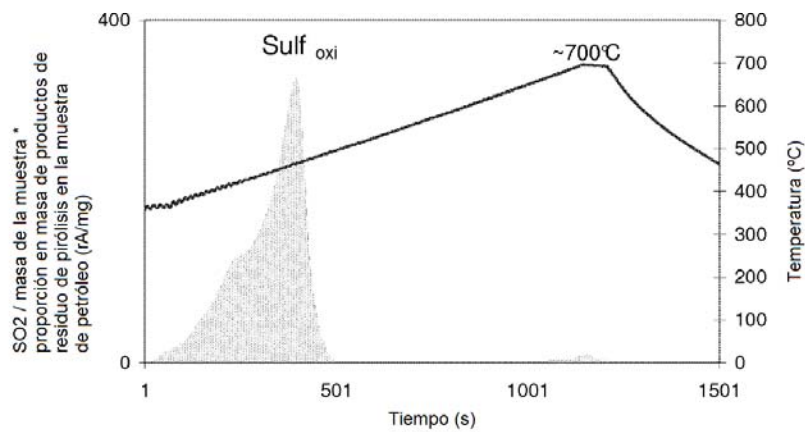


Figura 2c

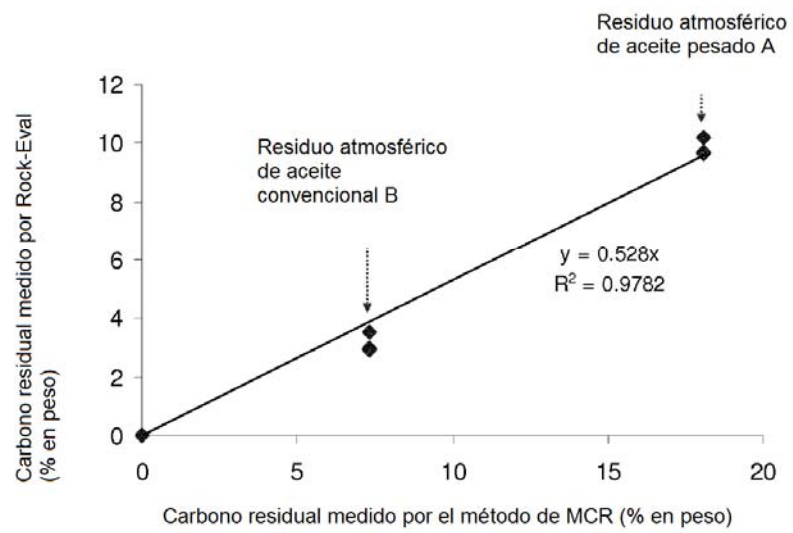


Figura 3

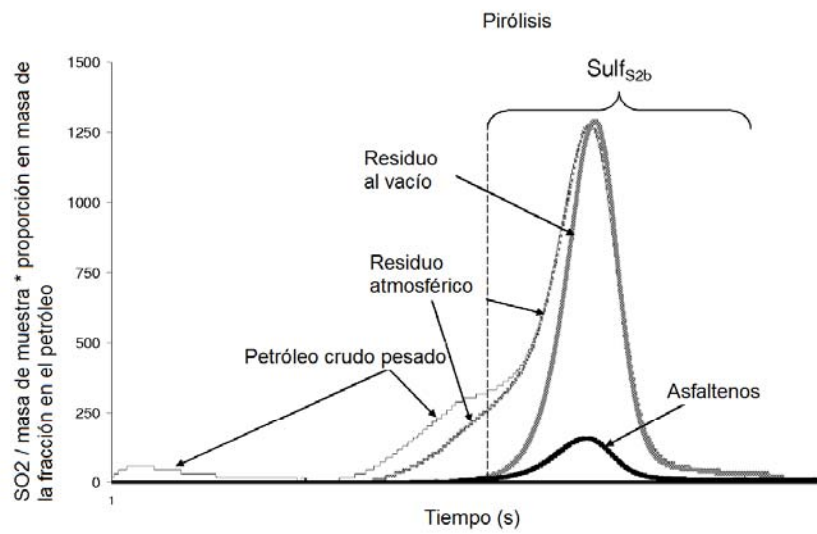


Figura 4

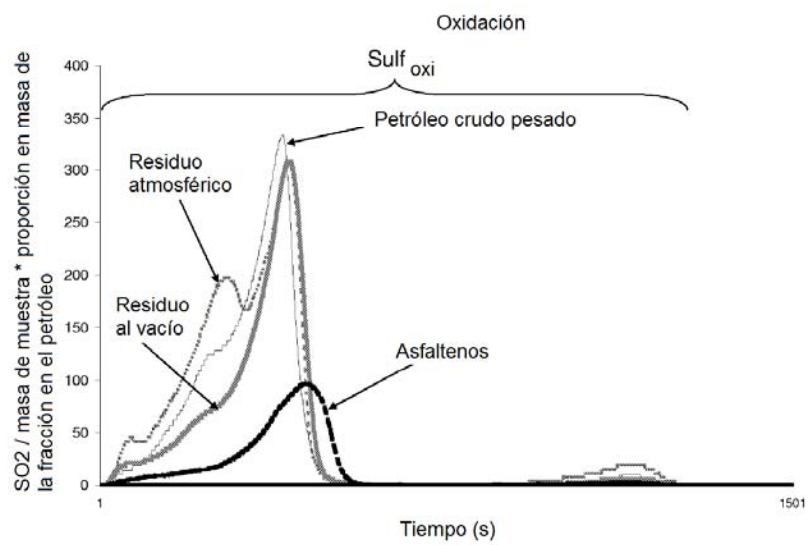


Figura 5