

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 487**

51 Int. Cl.:

C10G 75/02 (2006.01)

C10G 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2013 PCT/US2013/020967**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13130182**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2013 E 13701521 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2820110**

54 Título: **Aditivos para generador de vapor para minimizar el ensuciamiento y la corrosión en torres de destilación de crudo**

30 Prioridad:

28.02.2012 US 201261604002 P

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

22.11.2019

73 Titular/es:

**BL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
5951 Clearwater Drive
Minnetonka, MN 55341, US**

72 Inventor/es:

DALE, TREVOR JAMES

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 732 487 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivos para generador de vapor para minimizar el ensuciamiento y la corrosión en torres de destilación de crudo

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

5 La presente solicitud reivindica prioridad a tenor de 35 USC §119 (e) de la Solicitud de Patente Provisional Número de Serie 61/604.002 presentada el 28 de febrero de 2012, y titulada "Aditivos para generadores de vapor para minimizar el ensuciamiento y la corrosión en las torres de destilación de crudo".

Antecedentes

10 Los generadores de vapor se utilizan para proporcionar vapor a una variedad de procesos industriales. En la industria de refinado de petróleo se proporciona vapor a la torre de destilación fraccionada como medio de extracción para fraccionar el petróleo crudo en varios cortes o fracciones de volatilidad diferente, incluida la gasolina, fueloil, gasoil, nafta, queroseno y otros. Cuando se introduce, reduce la presión parcial de los compuestos de hidrocarburos en el crudo para facilitar la separación y la eliminación de compuestos volátiles. El vapor ayuda a separar los productos más ligeros que a continuación se elevan hacia arriba en la torre, en la que se condensan en bandejas dispuestas horizontalmente. Estas bandejas son crecientemente más frías cuanto más altas se encuentran en las torres. Por lo tanto, los hidrocarburos más pesados se recogen en las bandejas inferiores, mientras que los productos más ligeros se recogen en las bandejas superiores.

15 Las fracciones de menor punto de ebullición se recuperan como una fracción de la parte superior de las zonas de destilación. Los componentes intermedios se recuperan como cortes laterales de las zonas de destilación. Las fracciones se enfrían, se condensan y se envían al equipo colector. Con independencia de qué tipo de materia prima de petróleo se utiliza como carga, el equipo de destilación está sujeto a la actividad corrosiva de ácidos como el H₂S, HCl, ácidos orgánicos y H₂CO₃.

20 La corrosión puede producirse sobre las superficies metálicas de los equipos de destilación del petróleo, tales como torres de destilación de crudo, bandejas dentro de las torres, intercambiadores de calor, etc. Las localizaciones más problemáticas para la corrosión son las bandejas superiores de la torre, tuberías de la parte superior, condensadores y la bomba superior alrededor de los intercambiadores. La temperatura disminuye cuando se sube por la torre hacia el sistema de la parte superior y, por lo general, es dentro de estas áreas en la que la temperatura desciende por debajo de la temperatura del punto de rocío del agua y se produce la condensación inicial del agua. Este condensado inicial acuoso formado contiene una concentración significativa de los componentes ácidos que se han mencionado más arriba y esta alta concentración hace que el pH del condensado sea altamente ácido y, por supuesto, peligrosamente corrosivo. Idealmente, la temperatura superior de la columna de fraccionamiento se mantiene por encima del punto de rocío del agua para mitigar este problema. Sin embargo, existe una tendencia de mercado de reducir la temperatura de la torre para maximizar la rentabilidad de la refinería. Desafortunadamente, esto mueve el sitio de condensado inicial aguas arriba en el proceso hacia la torre desde los condensadores de la parte superior e incluso puede conducirlo hacia el área superior de la torre. Por consiguiente, se han utilizado tratamientos de neutralización para hacer que el pH del condensado sea más alcalino para minimizar de esta manera el ataque corrosivo en base de ácido en aquellas regiones del aparato con las que este condensado está en contacto.

25 En el pasado, se han alimentado diversos neutralizadores a la torre de destilación para neutralizar los ácidos corrosivos que se encuentran en la carga de crudo o que se forman en el proceso de destilación. El amoníaco se ha usado ampliamente, pero en general no es efectivo para la inhibición inicial de la corrosión del condensado, en parte debido a su alta volatilidad y, por lo tanto, la incapacidad de condensarse en el sitio de condensación inicial y neutralizar las especies ácidas formadas. Además, con la neutralización del ácido clorhídrico, el amoníaco forma cloruro de amonio que puede precipitar y producir ensuciamiento en las unidades de destilación, lo que conduce a un desperdicio significativo de metales. El uso de aminas orgánicas para neutralizar los sitios de condensación iniciales ha demostrado ser superior al del amoníaco, pero se debe tener cuidado al seleccionar estas aminas, ya que también presentan limitaciones.

30 Una limitación significativa del uso de aminas orgánicas altamente básicas para neutralizar estos ácidos corrosivos es el ensuciamiento y la corrosión relacionada inducida por la formación de sales de clorhidrato de amina. Al igual que con el amoníaco, al neutralizar el HCl con aminas orgánicas, las sales de clorhidrato de amina producidas pueden formar depósitos en las superficies internas del sistema de destilación, potencialmente superiores al punto de rocío del agua, en el peor de los casos en las bandejas superiores de la torre. Estos depósitos de suciedad tienen el potencial de generar tasas de corrosión increíblemente altas debido a su naturaleza ácida y el potencial de causar corrosión por debajo del depósito. Deseablemente, si se forman, estas sales permanecen volátiles a medida que pasan a través de la torre y salen de ella. Si las sales precipitan, es deseable que solo lo hagan aguas abajo de la torre y debajo del punto de rocío del agua para permitir que las especies de sal que precipitan se eliminen con agua condensada y / o sistemas de agua de lavado comúnmente empleados en combinación con la alimentación del condensador y las tuberías de retorno.

Los problemas asociados con la deposición de sales de clorhidrato de amina se describen en el documento de patente norteamericana número 5.211.840, que enseña que la deposición de sal de amina puede ser evitada utilizando aminas menos básicas. Los inventores de la patente norteamericana número 5.211.840 descubrieron que, en general, las sales de aminas menos básicas se forman a temperaturas más bajas en relación con las aminas muy básicas, temperaturas que no se observan a menudo dentro de una torre de destilación, sino temperaturas más bajas encontradas aguas abajo de la torre. También se hace referencia al documento US 2006/04330 A1, que también describe los problemas asociados con la deposición de sales de clorhidrato de amina.

Los sistemas industriales de generación de vapor también son propensos al ataque corrosivo. Uno de los problemas corrosivos más comunes es el del ataque ácido relacionado con la formación de ácido carbónico, H_2CO_3 , en el agua. El ataque ácido puede ocurrir cuando el pH del agua cae por debajo de aproximadamente 8,5. En ese punto, la alcalinidad del carbonato en el agua se convierte en gas de CO_2 . El CO_2 se transporta con el vapor y, al condensarse, se disuelve en el agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3 . Un ataque ácido de este tipo puede afectar negativamente al sistema de tuberías de condensado.

Las aminas neutralizantes pueden ser usadas para proporcionar protección contra la corrosión en los sistemas de generación de vapor. Las aminas neutralizantes para generadores de vapor son idealmente muy básicas y se alimentan comúnmente al agua de alimentación del generador de vapor o directamente al tambor de vapor para neutralizar las especies ácidas que se pueden formar en el condensado. Con el fin de proporcionar una protección efectiva del condensado, las aminas que se alimentan al agua de alimentación del generador de vapor requieren una volatilidad suficiente en el sistema de generación de vapor, es decir, deben ser repartidas a la fase de vapor para proporcionar protección contra la corrosión en todo el sistema. Desafortunadamente, estas aminas altamente básicas pueden contribuir a la formación de suciedad y a la corrosión relacionada inducida por la formación de sales de clorhidrato de amina en el equipo de procesamiento de hidrocarburos.

Por consiguiente, en aquellas operaciones de refinería de petróleo en las que se utiliza vapor generado como medio de extracción para facilitar la separación de hidrocarburos como se ha mencionado más arriba, sería beneficioso proporcionar un tratamiento novedoso con aminas que podrían ser suministradas al generador de vapor para proporcionar una protección eficaz contra la corrosión en el generador de vapor como una amina neutralizante muy básica mientras se transporta con el vapor generado que se utiliza como medio de extracción para la columna de destilación de hidrocarburos. Idealmente, cuando esta amina en el medio de extracción neutraliza la acidez en la torre de destilación, permanece en la fase de vapor y no precipita como una sal de amina en la unidad de destilación. Por el contrario, la sal de amina, tal como la sal de amina HCl, precipita a una temperatura lo suficientemente baja para que se encuentre aguas abajo en el proceso en las tuberías de condensado de la parte superior proximal o aguas abajo del punto de rocío del agua. Estas tuberías se pueden someter a una operación de lavado con agua para que las sales que precipitan en estas tuberías puedan ser lavadas fácilmente de las superficies metálicas de los sistemas de tuberías. Por lo tanto, el uso de un tratamiento de amina ideal en el generador de vapor minimiza el ensuciamiento en el equipo de procesamiento de hidrocarburos.

Breve descripción

En una realización de la invención, se proporciona un procedimiento para proteger tanto el sistema generador de vapor como las torres de destilación de una refinería de petróleo o petroquímica contra la corrosión y el ensuciamiento, como se define en la reivindicación 1.

Estas aminas de "doble acción" proporcionan tanto protección contra la corrosión para el sistema generador de vapor como el beneficio adicional de minimizar los depósitos de suciedad dentro de la torre de destilación. Cuando estas aminas alcanzan la torre de destilación con el vapor, no precipitan ni ensucian dentro de la torre, sino que son empujadas a las secciones de temperatura más baja del sistema de la parte superior del crudo en las que su impacto corrosivo puede minimizarse mediante otras estrategias de inhibición de la corrosión.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 adjunta es un diagrama de flujo de proceso simplificado de una unidad típica de destilación fraccionada de petróleo crudo alimentada con vapor.

Descripción detallada

Como se muestra en la figura 1, la torre de destilación fraccionada de crudo 20 destila el crudo que ingresa a la torre por medio de la tubería de carga 56 en varias fracciones de diferentes rangos de ebullición. La torre de destilación fraccionada de crudo se denomina a veces unidad de destilación atmosférica porque funciona a una presión ligeramente superior a la atmosférica.

Se hace notar que el crudo admitido en la torre es sometido típicamente a operaciones de precalentamiento y desalinización aguas arriba de la tubería de carga 56, pero estas se omiten en la presente memoria descriptiva por razo-

nes de brevedad. El crudo se destila en una pluralidad de fracciones en la torre 20, con los cortes o fracciones laterales 22, 24 y 26 que se muestran en la figura que representan las fracciones o cortes laterales de gasoil atmosférico (AGO), diesel y combustible de aviación / queroseno respectivamente. (Las bandejas de condensación horizontales en la torre se muestran en líneas de trazos).

- 5 El crudo se suele precalentar a aproximadamente 93,3 - 371,1°C (200 - 700°F) antes de que entre en la torre. Después del precalentamiento, la alimentación se transfiere instantáneamente a la unidad de destilación atmosférica que funciona a presiones de aproximadamente 1 - 3 atmósferas manométricas.

10 En la figura se muestra una unidad de condensador de dos etapas para eliminar el producto de la parte superior que se condensa para formar nafta con reflujo admitido en la parte superior de la torre. El condensador de dos etapas incluye intercambiadores de calor 32, 50 con la tubería 30 que conduce al intercambiador de calor 32 y la tubería 33 que conduce al tambor de reflujo 34. Los gases del tambor 34 avanzan hasta 50 por medio de la tubería 42. La bomba 36 extrae el vacío del tambor de reflujo 34 dando como resultado el retorno de reflujo por medio de la tubería 35 a la bomba y a continuación por medio de la tubería 38. La recogida de nafta se muestra en 40. Los gases del intercambiador de calor de la segunda etapa 50 avanzan al tambor de condensado 44 con el condensado reciclado por medio de la tubería 60 a la bomba de vacío 36. Los gases no de condensación se ventilan en 46 y el agua ácida sale en 48 para la neutralización u otro tratamiento.

15 El sistema de condensado de la parte superior se puede proporcionar con un lavado con agua, que se muestra esquemáticamente en 28, para lavar los vapores que salen por la parte superior de la torre. En el pasado, se han experimentado problemas de corrosión no solo en las bandejas de la torre, sino especialmente en los componentes de la parte superior del sistema, tales como las tuberías 30, 33, 35, 42, 60, los intercambiadores de calor 32, 50 y el reflujo y los tambores de condensado. En general, las temperaturas de funcionamiento típicas en el sistema de condensado de la parte superior varían de aproximadamente 93,3°C a aproximadamente 148,9°C (200°F a 350°F)

20 El residuo sale de la parte inferior de la torre por medio de la tubería de vacío 54 y típicamente se condensa para formar fueloil o nafta de coker y / o gasoil de coker.

25 Como se muestra, el vapor de extracción se alimenta a la parte inferior de la torre por medio de la tubería 14. El vapor se produce en el generador de vapor 2 por medio de procesos convencionales. Por ejemplo, el agua de alimentación del generador de vapor 10 puede someterse a un tratamiento de ablandamiento 6 y desaireación 8 antes de entrar en la caldera. El vapor producido en la caldera se recoge en un tambor o colector 4 y a continuación se alimenta a la torre de destilación 20 por medio de la tubería 14.

30 De acuerdo con una realización de la invención, se alimenta una composición de amina neutralizadora de "doble acción" al generador de vapor y se desplaza a la torre de destilación 20 por medio de la tubería de alimentación 14 junto con el vapor de extracción. Por "doble acción", se indica aquellas aminas orgánicas que funcionan para comportarse de manera efectiva como una amina neutralizante volátil en el generador de vapor mientras, después de ser alimentadas a la torre con el vapor, persisten en la torre en fase de vapor y minimizan el ensuciamiento causado por los depósitos de sal amina. Las sales de aminas nocivas de la amina neutralizadora de vapor, tales como las sales de amina HCl, no precipitan en la torre con la inyección de estas aminas en la unidad 20. La precipitación de tales sales de amina tales como la sal de amina HCl se producirá, en todo caso, solo aguas abajo en las unidades de condensación de la parte superior y tuberías relacionadas que operan a temperaturas cercanas al punto de rocío del agua. La eliminación del potencial para la deposición de estas sales permite al operador de la torre mantener la parte superior de la torre a una temperatura más baja, lo que ofrece flexibilidad operativa y la capacidad de maximizar la rentabilidad de la refinería.

35 En una realización ejemplar, la composición de amina de doble acción comprende N, N - dimetiletanolamina (DMAE). Otra amina ejemplar de doble acción es la morfina (MORPH).

40 En otra realización ejemplar, la composición de amina de acción "doble" puede comprender uno o más miembros del grupo seleccionado de DMAE, MORPH, N - hexilamina, N, N - dimetilciclohexilamina, 1 - dimetilamino - 2 - propanol, t - butilmorfina, dimetil - t - butanolamina, N - etilmorfina, N, N - dimetilmetoxipropilamina, N - metilmorfina, N, N - dimetilmetoxietilamina, metoxipropilamina, trimetilamina, ciclohexilamina, 1 - metilpirrolidina, 1,4 - dimetilpiperacina, N, N, N', N' - tetrametiletilediamina, 2 - aminometilfurano, 1, 2 - dimetilpropilamina, N - metildibutilamina, N - metil-dipropilamina, 2 - etil - 1 - hexilamina, N, N - ietil - propargilamina, N, N - dipropilamina, dialil amina, pirrolidina, 2 - (metilamino) - etanol, N, N, N', N' - tetrametil - 1,3 - propano diamina, 4 - metilpiridina y N - metil - 2 - aminometilfurano. La composición de amina de doble acción puede comprender dos aminas, y en tal caso, la relación de una amina con la otra puede ser de aproximadamente 1 : 20 a aproximadamente 20 : 1. Por lo tanto, si se utiliza DMAE en combinación con otra amina de doble acción, tal como la morfina o la ciclohexilamina, la relación de DMAE a la morfina o la ciclohexilamina sería de aproximadamente 1 : 20 a aproximadamente 20 : 1.

55 Aunque el solicitante no debe estar limitado por ninguna teoría particular de operación, el funcionamiento general de una amina dada tal como una amina de "doble acción" puede predecirse con la evaluación de varios factores. Poes-

to que la amina debe proporcionar alcalinización en los sitios de condensado iniciales, la relación de distribución (DR), una medida de la distribución de un producto químico entre la fase de vapor y la fase líquida dentro del generador de vapor, debe ser de aproximadamente 4,0 o menor, tal como de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 4,0 o de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0. Para asegurar la alcalinización de especies altamente ácidas, el pKa de la amina debe elegirse para que se encuentre en el rango de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 11,0. Los datos actuales indican que un rango más preferido es de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 11,0. Además, para asegurar la minimización de la formación de sal de amina HCl, el índice de volatilidad de la sal debe ser de aproximadamente 2,5 o menor, tal como 0,001 a 2,5 o 0,01 a 2. Este índice de volatilidad de sal de amina HCl se puede calcular a partir de la fórmula :

5

10

$$\frac{P_{225}(\text{NH}_4\text{Cl})}{P_{225}(\text{Amina}\cdot\text{Cl})} + \frac{P_{300}(\text{NH}_4\text{Cl})}{P_{300}(\text{Amina}\cdot\text{HCl})}$$

2

15

en la que P es la presión de vapor ya sea a 107,2°C o 148,9°C (225°F o 300°F). En general, se puede decir entonces que las aminas de "doble acción" están definidas por un DR de aproximadamente 4,0 o menor, un pKa de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 11,0, y un índice de volatilidad de sal de amina de aproximadamente 2,5 o menor. Sin embargo, mientras que la N, N - dimetilaminopropilamina (DMAPA) posee tales características de DR, pKa y de índice de volatilidad, los datos preliminares sugieren que la funcionalidad diamino de la DMAPA no funciona bien como una amina de "doble acción" y, por lo tanto, la DMAPA no debe ser considerada parte de la invención y no debe ser considerada como una amina de "doble acción".

20

El especialista apreciará que las aminas de "doble acción" pueden ser usadas en combinación con otras aminas de "doble acción".

25

Además, las aminas de "doble acción" pueden ser usadas conjuntamente en combinación con otros tratamientos con generadores de vapor, tales como secuestrantes de oxígeno, dispersantes, agentes alcalinizantes, polímeros, agentes de formación de película, inhibidores de corrosión, agentes de control de depósitos, etc. El secuestrante de oxígeno puede ser N, N - dietilhidroxilamina. El agente de formación de película puede ser N - octadecilamina, N - oleilpropanodiamina, N - oilamina, o mezclas de los mismos. El secuestrante de oxígeno puede ser alimentado al sistema de caldera en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 25 ppm en base a un millón de partes de agua en el sistema generador de vapor, tal como 0,1 a 20 ppm. El agente de formación de película se puede alimentar al sistema de caldera en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 25 ppm en base a un millón de partes de agua en el sistema generador de vapor, tal como 0,1 a 20 ppm.

30

35

La presente descripción también está dirigida a una formulación que contenga una o más aminas de doble acción, preferiblemente dos aminas de doble acción, y puede comprender uno, dos o más miembros del grupo seleccionado de DMAE, MORPH, N - hexilamina, N, N - dimetilciclohexilamina, 1 - dimetilamino - 2 - propanol, t - butilmorfolina, dimetil - t - butanolamina, N - etilmorfolina, N, N - dimetilmetoxipropilamina, N - metilmorfolina, N, N - dimetilmetoxietilamina, metoxipropilamina, trimetilamina, metoxipropilamina, trimetilamina, ciclohexilamina, 1 - metilpirrolidina, 1,4 - dimetilpiperacina, N, N, N', N' - tetrametiletilenediamina, 2 - aminometilfurano, 1, 2 - dimetilpropilamina, N - metildibutilamina, N - metildipropilamina, 2 - etil - 1 - hexilamina, N, N - ietil - propargylamina, N, N - dipropilamina, dialil amina, pirrolidina, 2 - (metilamino) - etanol, N, N, N', N' - tetrametil - 1,3 - propano diamina, 4 - metilpiridina y N - metil - 2 - aminometilfurano. La composición de aminas de doble acción puede comprender dos aminas y en tal caso, la relación de una amina a la otra puede ser de aproximadamente 1 : 20 a aproximadamente 20 : 1. Por lo tanto, si se utiliza DMAE en combinación con otra amina de doble acción, como metoxipropilamina o ciclohexilamina, la relación de DMAE a ciclohexilamina o metoxipropilamina sería de aproximadamente 1 : 20 a aproximadamente 20 : 1. La composición también puede contener otros tratamientos con generadores de vapor tales como secuestradores de oxígeno, dispersantes, agentes alcalinizantes, polímeros, agentes de formación de película, inhibidores de la corrosión, agentes de control de depósitos, etc. El secuestrador de oxígeno puede ser N, N - dietilhidroxilamina. El agente de formación de película puede ser N - octadecilamina, N - oleilpropanodiamina, N - oleiamina, o mezclas de los mismos. La composición puede contener de 0,1 a 100 partes de aminas de doble acción (en el agregado) tal como 1 - 50 partes y 5 - 50 partes. La composición también puede contener de 0,05 a 25 partes de secuestrador de oxígeno, tal como de 0,1 a 20 partes. La composición puede contener de 0,05 a 25 partes del agente de formación de película, tal como de 0,1 a 20 partes. La formulación también puede contener agua. La cantidad de agua puede ser del 0 - 90% de la formulación, preferiblemente del 5 - 75%. Se hace notar que las "partes" no necesitan sumar hasta 100 y se utilizan simplemente para denotar las cantidades relativas de las aminas de doble acción, el secuestrador de oxígeno y el agente de formación de película. La composición puede contener dos aminas de doble acción,

50

incluyendo una que es DMAE y otra amina de doble acción en la que la relación de DMAE a la otra amina de doble acción es de 1 : 20 a 20 : 1. La composición también puede contener la amina de formación de película en la que la proporción de DMAE a la amina de formación de película es de 1 : 1 a 100 : 1. La composición también puede contener el secuestrador de oxígeno, en la que la proporción de DMAE al secuestrador de oxígeno es de 10 : 1 a 1 : 10.

- 5 La amina de doble acción, así como uno o más de los secuestradores de oxígeno, dispersantes, agentes alcalinizantes, polímeros, agentes de formación de película, inhibidores de corrosión, agentes de control de depósitos, etc., pueden ser alimentados al generador de vapor en una o más localizaciones, tales como al agua de alimentación del generador de vapor, en la sección del economizador, en un desaireador del sistema, en el sistema de condensado, o al colector o tambor de vapor. Se debe alimentar una cantidad suficiente de la amina de doble acción al generador de vapor para que la amina pueda proporcionar su función prevista como una amina neutralizadora en la caldera y el sistema de condensado, mientras permanece volátil en el vapor alimentado a la torre de destilación de crudo. Normalmente, la volatilidad de las aminas en un sistema de vapor disminuye por encima de la presión de funcionamiento de la caldera de aproximadamente 62,1 bar (g) (900 psig); por lo tanto, las aminas de doble acción están diseñadas para ser usadas por debajo de esta presión de operación, tal como una presión de aproximadamente 20,7 bar (g) a aproximadamente 51,7 bar (g) (300 a aproximadamente 750 psig). La composición de amina de doble acción se puede alimentar al sistema en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 100 ppm en base a un millón de partes de agua en el sistema generador de vapor. Más preferiblemente, la velocidad de alimentación puede ser de 1 a 50 ppm en base a un millón de partes de agua en el sistema, tal como 5 a 50 ppm. Los rangos proporcionados en la presente memoria descriptiva reflejan las cantidades agregadas de aminas de doble acción utilizadas. Por lo tanto, si se usaran dimetilaminoetanol y morfolina, la cantidad combinada de ambas aminas en el agregado sería de 0,1 a 100 ppm en relación con el agua.

Ejemplos

El siguiente ejemplo solo pretende ilustrar adicionalmente la invención descrita y no se debe considerar que limita su alcance.

- 25 Las condiciones de operación para una refinería típica se usaron para calcular los puntos de rocío de la sal de amina para algunas aminas neutralizantes convencionales y para ejemplos de aminas de acuerdo con la presente invención. El ácido utilizado fue HCl, la especie ácida dominante presente en una unidad de destilación de petróleo. Los cálculos se basaron en partes equivalentes de amina e hidrocloruro y los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 30 Tabla 1 : Propiedades comunes de la sal de clorhidrato de amina neutralizante. Las propiedades de la pKa y de la sal de hidrocloruro se utilizaron para calcular los puntos de rocío de la sal iniciales del hidrocloruro de amina en base a las siguientes condiciones : presión general = 0,69 bar (g) (10,0 psig); concentración de cloruro = 40 ppm; temperatura superior de la torre = 121,11°C (250°F).

Sal de cloruro de amina	Índice de volatilidad de sal de amina HCl	pKa	Punto de rocío inicial de la sal
Etilendiamina HCl	146	10,7	148,9
Etanolamina HCl	6,4	9,5	121,7
<i>Punto de rocío del agua</i>	N / A	N / A	97,8
N, N - dimetilaminoetanol HCl	2,0	9,3	94,4
morfolina HCl	1.3	8.3	83,9
N - metilmorfolina HCl	0,18	7,1	61,7

- 35 Como se desprende de los datos tabulados en la Tabla 1, se puede lograr un punto de rocío de sal inicial predicho deseado por debajo de la temperatura superior de la torre y el punto de rocío del agua con las aminas seleccionadas descritas en esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para inhibir el ensuciamiento y la corrosión en una torre de destilación de refinería del tipo en el que se inyecta petróleo crudo en la torre para la destilación fraccionada de una pluralidad de fracciones del citado crudo y en el que se utiliza vapor de un generador de vapor como medio de extracción en la torre, el procedimiento mejorado comprende alimentar una composición de amina de doble acción en el citado generador de vapor y transportar la citada amina de doble acción en forma de vapor a la citada torre, en la que una amina de doble acción en la citada composición tiene una relación de distribución (DR), siendo la distribución de un producto químico entre la fase de vapor y la fase líquida dentro del generador de vapor, de 4,0 o menor, un pKa de 7,0 a 11,0 y un índice de volatilidad de sal de amina HCl de 2,5 o menor, en la que el índice de volatilidad de sal de amina HCl se calcula a partir de la fórmula :

$$\frac{P_{225}(\text{NH}_4\text{Cl})}{P_{225}(\text{Amina}\cdot\text{Cl})} + \frac{P_{300}(\text{NH}_4\text{Cl})}{P_{300}(\text{Amina}\cdot\text{HCl})}$$

2

en la que P es la presión de vapor a 107.2 grados centígrados o 148.9 grados centígrados y en la que la composición de amina de doble acción no comprende N, N - dimetilaminopropilamina (DMAPA).

2. Un procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que la citada composición de amina de doble acción se alimenta al citado sistema generador de vapor en una cantidad de 0,1 a 100 ppm en base a 1 millón de partes de agua en el citado sistema generador de vapor.
3. Un procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la citada amina de doble acción en la citada composición tiene un DR de 1,0 a 4,0 y un pKa de 9,0 a 11,0, y un índice de volatilidad de 0,001 a 2,5.
4. Un procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que la citada composición de amina de doble acción comprende N, N - dimetilaminoetanol, morfolina, N - hexilamina, N, N - dimetilciclohexilamina, 1 - dimetilamino - 2 - propanol, t - butilmorfolina, dimetil - t - butanolamina, N - etilmorfolina, N, N - dimetilmetoxipropilamina, metoxipropilamina, N - metilmorfolina, N, N - dimetilmetoxietilamina, trimetilamina, ciclohexilamina, 1 - metilpirrolidina, 1, 4 - dimetilpiperazina, N, N, N', N' - tetrametiletildiamina, 2 - aminometilfurano, 1,2 - dimetilpropilamina, N - metildibutilamina, N - metildipropilamina, 2 - etil - 1 - hexilamina, N, N - dietil - propargilamina, N, N - dipropilamina, dialilamina, pirrolidina, 2 - (metilamina) - etanol, N, N, N', N' - tetrametil - 1,3 - propano diamina, 4 - metilpiridina, N - metil - 2 - aminometilfurano, o mezclas de los mismos.
5. Un procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que la citada composición de amina de doble acción comprende adicionalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en : secuestradores de oxígeno, dispersantes, agentes alcalinizantes, polímeros, agentes de formación de película, inhibidores de la corrosión y agentes de control de depósitos.
6. El procedimiento definido en la reivindicación 5, en el que el citado secuestrador de oxígeno es N, N - dietilhidroxilamina.
7. El procedimiento definido en la reivindicación 5, en el que el citado agente de formación de película es N - octadecilamina, N - oleilpropanodiamina, N - oleilamina o mezclas de los mismos.
8. El procedimiento definido en la reivindicación 5, en el que el citado agente de formación de película es N - oleilpropanodiamina.
9. El procedimiento definido en la reivindicación 7, en el que el citado agente de formación de película se alimenta al citado sistema generador de vapor en una cantidad de 0,05 a 25 ppm en base a 1 millón de partes de agua en el citado sistema generador de vapor.
10. El procedimiento definido en la reivindicación 6, en el que el citado secuestrador de oxígeno se alimenta al citado sistema generador de vapor en una cantidad de 0,05 a 25 ppm en base a 1 millón de partes de agua en el citado sistema generador de vapor.
11. Un procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el citado generador de vapor funciona a una presión inferior a 62,1 bar (g).

- 5 12. Un procedimiento para inhibir el ensuciamiento y la corrosión en una torre de destilación de refinería y un generador de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado generador de vapor está adaptado para alimentar vapor a la citada torre, en la que la citada composición de amina de doble acción comprende N, N - dimetilaminoetanol y al menos una otra amina de doble acción, y transportar la citada composición de amina de doble acción en fase de vapor del citado generador de vapor a la entrada a la citada torre, y transportar la citada amina de doble acción a lo largo de la citada torre en fase de vapor, por lo que la citada amina de doble acción ayuda a neutralizar los componentes ácidos en el citado generador de vapor y sirve para minimizar el ensuciamiento causado por depósitos de sal de aminas en la torre.

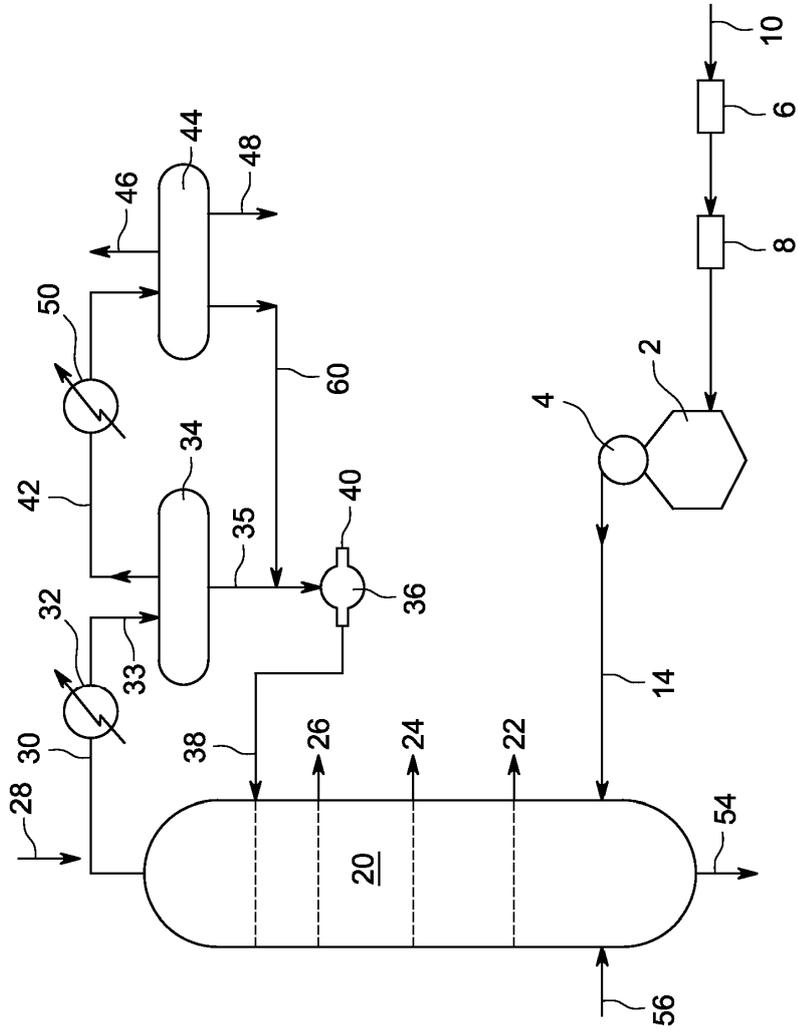


FIG. 1