

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 549**

51 Int. Cl.:

C10G 19/02 (2006.01)

C10G 21/02 (2006.01)

C10G 21/06 (2006.01)

G01N 33/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016 PCT/GB2016/052767**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016 E 16766044 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3347439**

54 Título: **Métodos para supervisar la presencia de finos de catalizador en fuelóleos pesados**

30 Prioridad:

08.09.2015 GB 201515921

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2020

73 Titular/es:

**PARKER HANNIFIN MANUFACTURING LIMITED
(100.0%)**

**Parker House 55 Maylands Avenue
Hemel Hempstead, Hertfordshire HP2 4SJ, GB**

72 Inventor/es:

ATKINSON, DAVID

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 739 549 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

Métodos para supervisar la presencia de finos de catalizador en fuelóleos pesados

5 Campo de la invención

La invención se refiere a métodos para supervisar la presencia de finos de catalizador en una composición de hidrocarburo, así como al uso de kits en tales métodos. La invención se refiere particularmente a métodos de supervisión de la presencia de finos de catalizador en aceite tal como fuelóleo pesado (HFO) para motores marinos.

10 Antecedentes

Los hidrocarburos de cadena larga presentes en el crudo de petróleo se craquean catalíticamente para aumentar el rendimiento de los hidrocarburos de cadena corta valiosos. Desafortunadamente, los catalizadores de craqueo no se pueden recuperar completamente durante el proceso de refinación. Como resultado, los combustibles obtenidos de los procesos de refinación pueden contener partículas de catalizador residual (conocidas como finos de catalizador o finos de cat.).

Los finos de catalizador se encuentran predominantemente en fuelóleos y, en particular, en fuelóleos del número 6 o fuelóleos pesados. Los fuelóleos son esencialmente el residuo que queda después de haber eliminado los hidrocarburos de cadena corta útiles. Los fuelóleos son, por lo tanto, el fuelóleo comercial más pesado que se puede obtener del crudo de petróleo, es decir, más pesado que la gasolina y la nafta.

Generalmente se acepta que hay 6 clases diferentes de fuelóleo; estos se detallan a continuación. El punto de ebullición y la longitud de la cadena de carbono del fuelóleo aumentan con el número de fuelóleo. La viscosidad también aumenta con el número, y el aceite más pesado debe calentarse para que fluya.

El fuelóleo número 1 es un aceite destilado volátil destinado para quemadores vaporizadores. La longitud de la cadena de carbono es típicamente entre 9-16 átomos de carbono. El fuelóleo número 2 se usa como combustible doméstico o como combustible para automóviles, furgones, camiones, etc. La longitud de la cadena de carbono es típicamente entre 10-20 átomos de carbono. El fuelóleo número 3 es un aceite destilado para quemadores que requieren combustible de baja viscosidad. El fuelóleo número 3 ahora se mezcla comúnmente con el fuelóleo número 2. El fuelóleo número 4 es un combustible comercial para instalaciones de quemadores no equipados con precalentadores. La longitud de la cadena de carbono es típicamente entre 12-70 átomos de carbono. El fuelóleo número 5 es un combustible industrial de tipo residual que requiere precalentamiento para una atomización adecuada. La longitud de la cadena de carbono es típicamente entre 12-70 átomos de carbono.

El fuelóleo número 6 es un aceite residual de alta viscosidad que requiere precalentamiento a 104-127 °C para la ignición. En este contexto, residual se refiere al material que queda después de que las fracciones más valiosas del crudo de petróleo se hayan evaporado. El residuo suele contener diversas impurezas indeseables, incluyendo agua, finos de azufre y catalizador. El fuelóleo número 6 también se conoce como fuelóleo residual (RFO), fuelóleo pesado (HFO), por la especificación de la Armada de Bunker C, o por la Especificación del Pacífico de PS-400. La longitud de la cadena de carbono es típicamente entre 20-70 átomos de carbono.

Como se usa en el presente documento, el término fuelóleo pesado o HFO se refiere al fuelóleo número 6 o cualquier equivalente del mismo. Debido a las impurezas presentes en el HFO, es muy barato. De hecho, es el combustible líquido más barato disponible. Dado que requiere calentamiento antes de su uso, el fuelóleo residual no se puede utilizar en vehículos de carretera, puesto que el equipo de calentamiento ocupa un espacio valioso y hace que el vehículo sea más pesado. Calentar el HFO es también un procedimiento delicado, que es inapropiado de realizar en vehículos pequeños de movimiento rápido. Sin embargo, las embarcaciones marítimas suelen ser capaces de alojar el equipo de calentamiento necesario para usar HFO como fuente de combustible.

Las embarcaciones marítimas están equipadas con tanques de sedimentación y purificadores que deberían reducir la concentración de finos de catalizador en el combustible bombeado a bordo, que según la norma ISO 8217:2012 debe ser inferior a 60 ppm, por debajo del límite recomendado por los fabricantes de motores (15 ppm). Se pueden producir daños muy significativos en los motores si encuentran concentraciones más altas de finos de cat. debido a, por ejemplo, el uso de combustible que no satisface la norma ISO, problemas con los purificadores de combustible, o el mal tiempo que levanta los finos desde el fondo de los tanques de sedimentación.

El uso de HFO como fuente de combustible no se limita a las embarcaciones marítimas, e históricamente se ha utilizado HFO para impulsar otros motores grandes, como los que se encuentran en calderas de locomotoras de vapor, y en edificios grandes o industriales. El HFO también se utiliza para poner en marcha calderas en muchas centrales eléctricas de carbón.

Si bien existen preocupaciones ambientales obvias debido a la presencia de azufre residual en el HFO, la presencia de finos de catalizador es particularmente problemática, puesto que los finos de catalizador son partículas muy duras

que pueden causar daños significativos a los motores. En particular, en las embarcaciones marítimas, los finos de catalizador pueden causar daños a los revestimientos del cilindro. La supervisión de la presencia de finos de catalizador en HFO es por lo tanto deseable, ya que puede actuar como un indicador de la probabilidad de daño por finos de catalizador de un lote particular de HFO.

Los métodos existentes para detectar finos de catalizador son inadecuados, caros o consumen mucho tiempo. Por ejemplo, se ha desarrollado un equipo sofisticado que utiliza espectroscopia para determinar la cantidad de finos de catalizador que pasan a los motores de la embarcación. Algunos ejemplos son NanoNord Catguard y el analizador Maersk Fluid Technology Sea-Mate M3000, que utilizan espectrometría de RMN y XRF, respectivamente. Sin embargo, el alto coste (aprox. 50.000 £) de estas máquinas limita su utilidad. Además, tales métodos de alta precisión son demasiado complicados; en general, la persona a cargo del motor simplemente necesita saber si existe un nivel significativo de finos de catalizador presentes o no.

El documento US 4.333.908 desvela un kit de análisis para fuelóleo para determinar su contenido de componente de catalizador de sílice-alúmina.

El documento US 4.288.402 desvela kits de ensayo de campo para determinar la acidez en el aceite.

El documento JP 2013/019763 desvela un método para determinar la cantidad de metal y catalizador que contiene metal en un aceite pesado.

Por lo tanto, es deseable encontrar una manera sencilla y barata de supervisar la presencia de finos de catalizador en una muestra de hidrocarburo, particularmente fuelóleo pesado (HFO).

Sumario de la invención

En una primera realización, la presente invención está dirigida a un método para supervisar la presencia de finos de catalizador en el fuelóleo pesado (HFO), comprendiendo dicho método:

- a) proporcionar una muestra de HFO;
- b) mezclar la muestra de HFO con una composición de diluyente que comprende un disolvente no polar y con una composición acuosa de reactivo para proporcionar una muestra de ensayo, en donde la composición acuosa de reactivo comprende al menos una sal inorgánica soluble en agua y al menos una base soluble en agua;
- c) permitir que se produzca la separación de fases en la muestra de ensayo para proporcionar una fase acuosa y una fase orgánica; y
- d) inspeccionar la fase acuosa de la muestra de ensayo para detectar la presencia de finos de catalizador.

La presente invención también está dirigida hacia el uso de kits para detectar la presencia de finos de catalizador en el fuelóleo pesado (HFO).

Figuras

La Fig. 1 es una fotografía que muestra los resultados de la aplicación del método de ensayo de la invención a muestras de HFO que contienen 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm de finos de catalizador, respectivamente.

La Fig. 2 muestra un tubo de centrífuga adaptado que se puede usar en el método de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un método para supervisar la presencia de finos de catalizador en una muestra de fuelóleo pesado (HFO), y reactivos y kits para usar en el mismo. Al establecer la presencia o ausencia de finos de catalizador, y opcionalmente también determinar la cantidad aproximada de finos de catalizador presentes en la muestra de HFO, se pueden tomar medidas para mitigar los daños causados por estos finos.

Los términos "finos de catalizador" y "finos de cat." se usan indistintamente en el presente documento.

Los finos de catalizador, tal como se ha indicado anteriormente, son partículas de catalizador (típicamente de 1-75 µm de diámetro) que quedan después del craqueo del crudo de petróleo. Las zeolitas son minerales de aluminosilicato microporosos, comúnmente utilizados como adsorbentes y catalizadores comerciales. En particular, las zeolitas son excelentes catalizadores de craqueo porque tienen una estructura porosa bien definida con una elevada área superficial que puede modificarse químicamente fácilmente. Por consiguiente, los finos de catalizador son normalmente partículas de zeolita.

La concentración de finos de catalizador como se usa en el presente documento (y como se cita generalmente en la técnica) es la masa combinada de aluminio más silicio dentro de una muestra. Según la norma ISO 8217:2012 para combustibles marinos, la masa combinada de aluminio más silicio en el combustible debe ser inferior a 60 ppm. Sin

embargo, los fabricantes de motores recomiendan que la presencia de Al + Si no exceda de 15 ppm. Es importante tener en cuenta que cuando se citan concentraciones de finos de catalizador en el presente documento o en la técnica, en realidad se refieren a la suma del aluminio y el silicio contenidos en la muestra; la concentración real de partículas [en ppm] será mucho mayor, puesto que las zeolitas contienen átomos distintos de Al y Si. Por ejemplo, una concentración de masa de Al + Si combinada de 60 ppm corresponde aproximadamente a una concentración de partículas de 200 ppm (es decir, 200 mg de partículas finas de catalizador por kilo de HFO).

Las diversas composiciones y etapas que están implicadas en el método de la invención se describirán ahora con más detalle.

Por "proceso de refinería" se entiende un proceso en el cual los hidrocarburos se separan usando destilación fraccionada y/o se convierten usando calor en procesos tales como craqueo térmico.

Como se ha señalado anteriormente, el método de la invención encuentra un uso particular para detectar finos de catalizador en fuelóleo pesado (HFO) para uso en motores de combustión, en particular, los motores de combustión en las embarcaciones marítimas.

Por "embarcaciones marítimas" se entiende buques y barcos. Un "motor marino" es, por lo tanto, un motor de combustión en un buque o barco.

En teoría, una composición de diluyente puede no ser necesaria si es posible mezclar la muestra de HFO con la composición acuosa de reactivo para permitir la separación de los finos de catalizador. Sin embargo, esto puede dar lugar a imprecisiones, ya que el HFO es particularmente viscoso. Debido a la alta viscosidad del fuelóleo pesado, es físicamente incapaz de mezclarse con la composición acuosa de reactivo en una escala de tiempo razonable y sin una aportación significativa de energía (tal como por agitación, calentamiento o sonicación). Por consiguiente, aunque el método de la invención podría, en teoría, llevarse a cabo sin que esté presente una composición de diluyente, entonces sería necesaria alguna otra etapa para lograr que la composición acuosa de reactivo se mezcle lo suficiente con el HFO. Esto aumenta tanto la complejidad como el coste del método y, por lo tanto, está desfavorecido. En cambio, se puede usar una cantidad relativamente pequeña de HFO en combinación con una composición de diluyente, de modo que la muestra de ensayo contenga la mayor parte de la composición acuosa de reactivo y la composición de diluyente.

La composición de diluyente comprende al menos un disolvente no polar, lo que reduce la viscosidad del fuelóleo pesado, lo que lo hace capaz de mezclarse con la composición acuosa de reactivo y permite la posterior separación de la muestra de ensayo en dos fases, una fase acuosa y una fase orgánica (no acuosa).

La composición de diluyente se puede combinar con el fuelóleo pesado antes del mezclado con la composición del reactivo para formar la muestra de ensayo. Como alternativa, la composición de diluyente se puede añadir a la composición acuosa de reactivo antes de la adición del fuelóleo pesado. Como alternativa, la composición de diluyente, la composición de reactivo y el fuelóleo pesado se pueden combinar simultáneamente para formar la muestra de ensayo.

Por "disolvente no polar" se entiende un disolvente con una constante dieléctrica baja, preferiblemente con una constante dieléctrica por debajo de 5. Como se usa en el presente documento, la constante dieléctrica se mide a 25 °C, por ejemplo, utilizando un BI-870 de Brookhaven Instruments.

Los disolventes no polares adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y éteres, con hidrocarburos alifáticos, prefiriéndose los hidrocarburos aromáticos y sus mezclas.

El disolvente no polar tiene preferiblemente una volatilidad, inflamabilidad y viscosidad relativamente bajas. Por tanto, los hidrocarburos alifáticos altamente volátiles tales como pentano y éteres de petróleo de bajo punto de ebullición son menos preferidos. Por consiguiente, aunque tales disolventes generalmente funcionan perfectamente bien, a nivel práctico, es menos favorable trabajar con ellos debido a problemas de seguridad que inevitablemente surgen cuando se utilizan disolventes volátiles e inflamables.

Los disolventes no polares preferidos incluyen destilados de petróleo, tales como alcoholes minerales, queroseno, nafta y destilado pesado (CAS # 64741-65-7), siendo particularmente preferidos la nafta y el destilado pesado. También se prefiere que el disolvente no polar no consista únicamente o comprenda tolueno.

Al llevar a cabo el método de la invención, se debe usar suficiente composición de diluyente para diluir el fuelóleo pesado (es decir, reducir su viscosidad) lo suficiente como para permitir la mezcla con la composición del reactivo, y así permitir que los finos de cat. salgan de la fase orgánica y entren en la fase acuosa.

Se debe usar una composición de diluyente suficiente para que la fase orgánica flote por encima de la fase acuosa. En general, el fuelóleo pesado tiene una densidad ligeramente inferior a 1 g/cm³, y por lo tanto flotará en el agua. Sin embargo, algunas muestras de HFO pueden tener una densidad ligeramente mayor que la del agua. En tales casos, se debe añadir una composición de diluyente suficiente para que la fase orgánica flote por encima de la fase acuosa.

Sin embargo, cantidades excesivas de la composición de diluyente harán que el método sea más engorroso y aumenten los costes, tanto en términos de necesidad de comprar más composición de diluyente, como de los costes asociados con la eliminación de desechos. Por esta razón, la cantidad de composición de diluyente utilizada en el método de la invención está preferiblemente entre aproximadamente 1 ml y aproximadamente 100 ml, más preferiblemente, entre aproximadamente 2 ml y aproximadamente 50 ml.

De forma similar, para reducir costes, la cantidad de fuelóleo pesado (HFO) utilizado en el método de la invención es preferiblemente relativamente pequeña. Por consiguiente, el método de la invención se lleva a cabo generalmente utilizando un tamaño de muestra de hasta 10 ml de HFO, por ejemplo aproximadamente de 5 a 6 ml. Esta muestra de HFO puede eliminarse de un lote utilizando cualquier medio de muestreo adecuado. Por ejemplo, particularmente si el HFO se calienta ligeramente, puede ser posible el muestreo a través de una jeringa.

La composición del reactivo comprende agua y es acuosa (es decir, el agua constituye al menos el 50% en volumen de todo el líquido en la composición de reactivo). La composición de reactivo comprende adicionalmente al menos una sal inorgánica soluble en agua y al menos una base soluble en agua. Debido a la presencia de al menos una base soluble en agua, la composición de reactivo tiene un pH de 7,5 o superior.

No hay una limitación particular sobre el tipo de agua que se puede usar en la composición de reactivo. Sin embargo, para una fiabilidad y consistencia entre ensayos mejorada, se prefiere el uso de agua desionizada o destilada.

No existe una limitación particular sobre la naturaleza de la al menos una sal inorgánica. Sin embargo, esta debe ser soluble en agua. La presencia de la sal aumenta la fuerza iónica de la composición acuosa de reactivo. Cuanto mayor sea la fuerza iónica de la composición de reactivo, mayor es la tendencia de la fase acuosa a separarse de la fase orgánica en la muestra de ensayo.

También es preferible que la al menos una sal inorgánica no confiera ningún color a la fase acuosa. Esto no se debe a que las sales coloreadas no funcionen, sino simplemente por razones prácticas, ya que la presencia de sales muy coloreadas u oscuras puede hacer que los resultados del ensayo sean más difíciles de ver. Para facilitar su manejo y eliminación, también se prefiere el uso de sales no tóxicas. Por consiguiente, preferiblemente el catión de la sal inorgánica no es un metal pesado tal como cadmio, mercurio, plomo o arsénico.

La al menos una sal inorgánica soluble en agua es preferiblemente una sal de nitrato, una sal de sulfato distinta del sulfato de calcio, una sal de haluro distinta de un haluro de plata, cabonato de sodio o carbonato de potasio.

Más preferiblemente, la al menos una sal inorgánica soluble en agua es una sal de nitrato de un metal no tóxico, una sal de sulfato de cualquier metal no tóxico distinto del calcio (el sulfato de calcio es insoluble en agua), una sal de haluro de un metal no tóxico (pero no un haluro de plata), cabonato de sodio o carbonato de potasio.

Por razones comerciales, generalmente se prefiere el uso de sales de menor coste. Por consiguiente, la sal inorgánica soluble en agua es preferiblemente una o más sales seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de magnesio, sulfato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, cloruro de sodio y cloruro de potasio. El uso de cloruro de sodio como sal inorgánica soluble en agua es particularmente preferido.

No hay ninguna limitación particular sobre la naturaleza de la al menos una base soluble en agua. Sin embargo, como con la sal inorgánica discutida anteriormente, por razones prácticas, la base soluble en agua preferiblemente no confiere ningún color a la fase acuosa y no es tóxica.

Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, se cree que la presencia de la base soluble en agua en la composición acuosa de reactivo ayuda a mantener despejadas las paredes de la parte inferior del recipiente de separación. En particular, estas paredes se mantienen libres de manchas de aceite. Cualquier aceite que se adhiera a las paredes del buque debajo de la línea de flotación es problemático ya que puede ocultar los finos del catalizador, haciendo que los resultados de los ensayos sean difíciles de evaluar.

Las bases preferidas incluyen óxidos e hidróxidos de metales no tóxicos, así como carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales no tóxicos. Preferiblemente, la base soluble en agua es un hidróxido de un metal del Grupo I o del Grupo II. Más preferiblemente, la base soluble en agua es al menos una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio. El uso de hidróxido de sodio como la base soluble en agua es particularmente preferido.

Una composición de reactivo acuosa preferida para uso en el método de la invención comprende agua destilada o desionizada, al menos una sal soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en sulfato de magnesio, sulfato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, cloruro de sodio y cloruro de potasio y al menos una base soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio.

Una composición acuosa de reactivo particularmente preferida para uso en el método de la invención comprende agua destilada o desionizada, El cloruro de sodio como la sal soluble en agua y el hidróxido de sodio como la base soluble en agua.

Al llevar a cabo el método de la invención, se debe usar una composición de reactivo acuosa suficiente para que las fases orgánica y acuosa sean claramente visibles después de la separación de fases en la muestra de ensayo. Sin embargo, cantidades excesivas de composición acuosa de reactivo harán que el método sea más engorroso y aumentarán los costes. La cantidad de composición acuosa de reactivo normalmente será aproximadamente equivalente a, o ligeramente menor que, la cantidad de la fase orgánica (es decir, la cantidad total de la composición de diluyente y el fuelóleo pesado).

La composición acuosa de reactivo se forma disolviendo la sal inorgánica soluble en agua y la base soluble en agua en agua. La sal inorgánica soluble en agua y la base soluble en agua se pueden añadir al agua por separado o conjuntamente. Puede ser necesario emplear algún tipo de medio de agitación para disolver completamente la sal y la base en el agua. Esto puede implicar el uso de medios de agitación mecánicos, tal como un agitador superior o una barra agitadora magnética.

Tal como se ha indicado anteriormente, la presencia de la sal inorgánica soluble en agua aumenta la fuerza iónica de la solución de reactivo acuoso. Por consiguiente, es preferible tener una concentración razonablemente alta de la sal inorgánica soluble en agua en la solución de reactivo acuoso, para lograr una alta fuerza iónica. Sin embargo, la solución acuosa de reactivo no debe estar saturada, puesto que esto puede conducir a la precipitación de sales, lo que puede hacer que los resultados del ensayo sean más difíciles de observar.

A modo de ejemplo, cuando la sal es cloruro de sodio y la base es hidróxido de sodio, se pueden disolver aproximadamente 240 g de cloruro de sodio y aproximadamente 10 g de hidróxido de sodio en cada litro de agua para formar una composición acuosa de reactivo.

El fuelóleo pesado es inmisible con la composición acuosa de reactivo. Por lo tanto, la muestra de ensayo se separa para formar una fase acuosa y una fase orgánica. Sin embargo, la cantidad de separación de fase puede variar. Por lo tanto, se prefiere usar suficiente composición de diluyente y composición acuosa de reactivo para asegurar que haya una clara separación de fases en la muestra de ensayo. La presencia de la fase de reactivo acuoso hace que los finos del catalizador se dividan en la fase acuosa. Como los finos de catalizador son partículas sólidas, estos sedimentan en la parte inferior de la muestra de ensayo por gravedad. Por consiguiente, al final del procedimiento de ensayo, tres fases distintas pueden ser visibles en la muestra de ensayo, concretamente, una fase superior orgánica (hidrocarburo), una fase acuosa inferior y una fase sólida que contiene finos de catalizador. Obviamente, si no hay finos de catalizador presentes, no habrá una fase sólida será visible.

Un operario puede evaluar si los finos del catalizador están presentes simplemente mirando una muestra separada producida al final del procedimiento de ensayo. Tal como se ha indicado anteriormente, la Fig. 1 es una fotografía que muestra los resultados de la aplicación del método de la invención a muestras de HFO que contienen 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm de finos de catalizador, respectivamente. Al comparar los resultados de la ensayo con dicha fotografía, un experto puede obtener una estimación aproximada de la cantidad de finos de catalizador presentes en una muestra de HFO analizada. Sin embargo, el objetivo del método de la invención no es necesariamente proporcionar una medición cuantitativa de la cantidad de finos de catalizador presentes, sino simplemente para proporcionar una respuesta de sí/no a la pregunta de si hay finos de catalizador presentes.

Aunque los fabricantes afirman que los motores pueden tolerar hasta 15 ppm de finos de catalizador, es mejor si no hay finos de catalizador presentes, desde entonces se eliminará toda probabilidad de daño por los finos. Si los finos del catalizador son detectados por el método de ensayo de la invención, esto le dice al operario que (a) se necesita una acción para purificar el fuelóleo pesado, por ejemplo, mediante el uso de un sistema de filtración/purificación, o (b) el fuelóleo pesado es de una calidad inadecuada y se debe buscar una alternativa.

Si el experto requiere una medida cuantitativa de la cantidad de finos de catalizador presentes en la fase acuosa, entonces se podría utilizar turbidimetría. La turbidimetría es el proceso de medir la pérdida de intensidad de la luz transmitida debido al efecto de dispersión de las partículas suspendidas en ella. La luz se hace pasar a través de un filtro creando una luz de longitud de onda conocida que después pasa a través de una cubeta que contiene una solución a ensayar. Una célula fotoeléctrica recoge la luz que pasa a través de la cubeta. Después se da una medición para la cantidad de luz absorbida. Esta medición se correlaciona con el nivel de partículas en la muestra de ensayo. En la presente invención, se prevé que la capa acuosa podría eliminarse después de la separación de las fases, por ejemplo, usando una jeringa, y transferirse a una cubeta para el análisis de turbidimetría.

El método de la invención implica mezclar el fuelóleo pesado con la composición de diluyente y la composición de reactivo para formar una muestra de ensayo. Por "mezclado" se entiende que el reactivo y el fuelóleo pesado diluido se combinan suficientemente para permitir la transferencia de los finos de catalizador de la fase orgánica a la fase acuosa.

Para asegurar un mezclado suficiente del fuelóleo pesado, composición de diluyente y reactivo acuoso, y separación máxima de los finos del catalizador, se recomienda agitar la muestra de ensayo. Esto se puede realizar de forma manual o mecánica. Por ejemplo, la muestra de ensayo se puede sellar y agitar manualmente para mezclarla. Como alternativa, se pueden usar medios mecánicos, como un agitador o un mezclador vorticial (como los suministrados por Bio Rad, por ejemplo, el vortexer BR-2000). Igualmente, se puede usar un aparato de agitación para realizar el mezclado. Los medios de agitación pueden ser "por encima", tal como mediante el uso de un sistema de paletas, o "por debajo", tal como el uso de una bola agitadora magnética. El medio real de mezclado no es importante, siempre que ocurra el mezclado minucioso del fuelóleo pesado, la composición de diluyente y la composición acuosa de reactivo.

Después del mezclado, las fases acuosa y orgánica se dejan separar. Durante la etapa de mezclado, los finos de catalizador se mueven de la fase orgánica a la fase acuosa. Sin embargo, por gravedad, los finos de catalizador sedimentarán inevitablemente en el fondo de la capa acuosa. Por consiguiente, en una realización, la muestra de ensayo se deja después del mezclado para permitir que las fases se separen y los finos del catalizador sedimenten por gravedad. Por lo general, esto implica dejar que la muestra permanezca a temperatura ambiente en un lugar estable (es decir, sin perturbaciones) durante un periodo de tiempo. Mientras que una cierta sedimentación de los finos de catalizador puede ser visible relativamente rápido, es recomendable dejar que la muestra sedimente durante al menos una hora antes de intentar leer los resultados del ensayo.

Es altamente deseable que parte o la totalidad de la muestra de ensayo mixta se transfiera a un recipiente limpio para la etapa de separación para minimizar el riesgo de que los resultados del ensayo queden ocultos. Por ejemplo, una porción de la mezcla se puede eliminar con una pipeta de goteo y se transfiere a un recipiente limpio. Preferiblemente, el recipiente limpio se precarga con una pequeña cantidad de composición acuosa de reactivo y la mezcla se añade sobre la composición acuosa adicional. Cualquier HFO que entre en contacto con el fondo del recipiente de separación puede adherirse a los lados del recipiente, por lo tanto, potencialmente se oculta cualquier fino de cat. que de otro modo podrían ser visibles. Añadiendo la mezcla a la parte superior de una pequeña cantidad de composición acuosa, la parte inferior del recipiente de separación nunca debe entrar en contacto con el HFO y, por lo tanto, debe permanecer libre de manchas de aceite.

Aunque permitir que la muestra de ensayo se separe por gravedad funcionará, esto es relativamente lento. La velocidad de separación de fases puede acelerarse mediante el uso de calor y/o un agente desemulsionante. Podría añadirse cualquier desemulsionante a la composición acuosa de reactivo o a la muestra antes o durante el mezclado. Sin embargo, estas opciones aumentan la complejidad del ensayo y los costes involucrados. Por ejemplo, si la muestra de ensayo se va a calentar, esto debe hacerse en un espacio bien ventilado, y preferiblemente dentro de una campana de extracción por razones de seguridad.

Una forma preferida de acelerar el proceso de separación de fases es usar una centrífuga. Se puede usar cualquier centrífuga de laboratorio convencional para acelerar la separación de fases y la sedimentación de los finos del catalizador. Los ejemplos incluyen la centrífuga FlexiFuge de Argos Technologies, centrífugas Thermo Scientific Sorvall™ y SL 8 y centrífugas Beckman Coulter Alegra® y Microfuge®.

Las muestras deben centrifugarse en la centrífuga durante un tiempo suficiente para efectuar la separación de las fases. Esto dependerá de la velocidad de la centrífuga y el tamaño de la muestra. Las centrífugas pueden girar a alta velocidad (hasta aproximadamente 120.000 rpm), ejerciendo así una fuerza considerable sobre una muestra. En tales casos, se espera que alguna separación de las fase sea visible después de unos pocos segundos. Sin embargo, para asegurar la separación de fases completa de la muestra, se recomienda la centrifugación durante un periodo de tiempo más largo. Por consiguiente, la centrifugación a alta velocidad se lleva a cabo preferiblemente durante al menos un minuto. Las centrífugas pueden girar a una velocidad más baja (tan baja como 2.000 rpm), ejerciendo así mucha menos fuerza sobre una muestra. Cuando se utiliza una centrífuga de menor velocidad, serán necesarios tiempos de centrifugación más largos. En la práctica, los tiempos de centrifugación pueden variar entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 30 minutos. Un experto podrá determinar fácilmente el tiempo de centrifugación adecuado y la velocidad requerida para efectuar la separación de fases de cualquier muestra de ensayo en particular. A modo de ilustración, es típico un tiempo de centrifugación de aproximadamente 15 minutos a una velocidad de centrifugado de aproximadamente 9.000 rpm.

Las muestras pueden extraerse periódicamente de una centrífuga y evaluarse visualmente para determinar la separación de fases. Si fuera necesario, tales muestras pueden devolverse a la centrífuga durante un periodo de tiempo adicional si la separación de fases no es visible.

Para mejorar la transferencia de los finos de cat. de la fase orgánica, se puede usar un agente de transferencia de fase. Un agente de transferencia de fase es miscible o soluble tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, y es capaz de interactuar con los finos de catalizador para ayudar a su movimiento entre las dos fases.

Los catalizadores de transferencia de fase preferidos son disolventes polares tales como éteres o alcoholes. Al igual que con los disolventes no polares discutidos anteriormente, para fines prácticos, se prefieren los éteres y alcoholes de punto de ebullición relativamente alto, tales como aquellos con puntos de ebullición por encima de 50 °C. Los éteres

y alcoholes con puntos de ebullición más bajos pueden funcionar perfectamente bien. Sin embargo, hay problemas de seguridad que surgen con el uso de disolventes de éter y alcohol que tienen puntos de ebullición bajos.

5 Los agentes de transferencia de fase preferidos incluyen monometil éter de tripropilenglicol, etilenglicol, alcohol propílico, alcohol isopropílico y butanol (incluyendo n-butanol, sec-butanol y *terc*-butanol), siendo particularmente preferido el monometil éter de tripropilenglicol.

10 El agente de transferencia de fase se puede añadir a cualquiera de las composiciones antes de la etapa de mezclado b) o se puede añadir por separado. Sin embargo, se prefiere que el agente de transferencia de fase forme parte de la composición de diluyente. Por consiguiente, las composiciones de diluyente preferidas comprenden tanto un disolvente no polar como un agente de transferencia de fase.

15 Una composición de diluyente preferida comprende un disolvente no polar seleccionado de alcoholes minerales, queroseno, nafta, y destilado pesado y un agente de transferencia de fase seleccionado de monometil éter de tripropilenglicol, etilenglicol, alcohol propílico, alcohol isopropílico y butanol (incluyendo n-butanol, sec-butanol y *terc*-butanol).

Las combinaciones preferidas de diluyentes y agentes de transferencia de fase incluyen las siguientes:

- 20
- nafta y monometil éter de tripropilenglicol;
 - destilado pesado y monometil éter de tripropilenglicol;
 - nafta y alcohol isopropílico;
 - destilado pesado y alcohol isopropílico;
 - nafta y etilenglicol; y
- 25
- destilado pesado y etilenglicol.

Se prefiere particularmente el uso de destilado pesado y monometil éter de tripropilenglicol.

30 La cantidad de agente de transferencia de fase debe ser tal que no cause precipitación de sal(es) de la composición acuosa de reactivo.

35 El método de la invención se lleva a cabo en un recipiente del tamaño adecuado. No hay ninguna restricción particular respecto al tamaño del recipiente. Sin embargo, para evitar el desperdicio innecesario de fuelóleo pesado, composición de diluyente y composición acuosa de reactivo, se prefieren recipientes más pequeños, tales como los que contienen hasta 50 ml de líquido.

Se pueden utilizar múltiples recipientes para realizar un único ensayo, puesto que la etapa de separación se puede realizar en un recipiente diferente a la etapa de mezclado.

40 Para garantizar la máxima visibilidad de los finos de catalizador presentes, las paredes del recipiente utilizado para la etapa de separación deben ser transparentes, y preferiblemente incoloras. Por consiguiente, la etapa de separación se lleva a cabo preferiblemente en un recipiente transparente de vidrio o plástico. Si se utiliza un recipiente de plástico, se debe tener cuidado de que el plástico sea resistente a los productos químicos y que no se ablande ni deforme en presencia del fuelóleo pesado o del diluyente.

45 Tal como se ha indicado anteriormente, la etapa de separación puede tener lugar en una centrífuga. En tales casos, al menos la etapa de separación del método de la invención se lleva a cabo en un tubo de centrífuga. Los tubos de centrífuga son típicamente transparentes, tubos de plástico incoloros que se pueden cerrar herméticamente con tapas (ya sea con rosca o de encaje) antes de ponerlos en la centrífuga. Debido a los lados transparentes claros de los tubos de centrífuga, cualquier separación de fases y/o sedimentación de los finos de cat. es claramente visible.

50 Los tubos de centrífuga suelen tener una base redondeada o cónica en la que pueden acumularse los sólidos. Por consiguiente, una forma de establecer la cantidad de finos de catalizador presentes podría ser utilizar la profundidad del precipitado obtenido en la base del tubo de centrífuga como una medición aproximada de la cantidad de finos de catalizador presentes en un fuelóleo pesado. También se podría añadir una escala a la punta del tubo de la centrífuga para ayudar a estimar la cantidad de finos de cat. presentes. La Fig. 2 muestra un tubo de centrífuga adaptado que podría usarse en tal método.

55 Se usa una composición acuosa de reactivo que comprende al menos una sal inorgánica soluble en agua y al menos una base soluble en agua, en donde la al menos una sal inorgánica soluble en agua se selecciona de una sal de nitrato, una sal de sulfato distinta del sulfato de calcio, una sal de haluro distinta de un haluro de plata, carbonato de sodio o carbonato de potasio; y en donde la y al menos una base soluble en agua es un hidróxido de un metal del Grupo I o del Grupo II.

60 Preferiblemente, la al menos una sal inorgánica soluble en agua es cloruro de sodio. Preferiblemente, la al menos una base soluble en agua es hidróxido de sodio. Más preferiblemente, la al menos una sal inorgánica soluble en agua es

cloruro de sodio y la al menos una base soluble en agua es hidróxido de sodio. Por consiguiente, la presente invención más preferiblemente se refiere a una composición acuosa de reactivo que comprende cloruro de sodio e hidróxido de sodio.

5 Preferiblemente, el disolvente no polar es un destilado pesado. También preferiblemente, el agente de transferencia de fase es monometil éter de tripropilenglicol. Más preferiblemente, el disolvente no polar es un destilado pesado y el agente de transferencia de fase es monometil éter de tripropilenglicol.

10 La presente invención se refiere además al uso de kits que comprenden un recipiente sellado que contiene una composición acuosa de reactivo que comprende al menos una sal inorgánica soluble en agua y al menos una base soluble en agua para detectar la presencia de finos de catalizador en un fuelóleo pesado.

El kit usado en el presente documento también puede comprender una composición de diluyente que comprende un disolvente no polar y, opcionalmente, un agente de transferencia de fase.

15 Preferiblemente, el disolvente no polar es un destilado pesado. También preferiblemente, los kits utilizados en la invención contienen instrucciones para usar la composición de reactivo y/o la composición de diluyente en el método de la invención.

20 La composición de diluyente comprende un agente de transferencia de fase, seleccionado de entre los mencionados anteriormente. Preferiblemente, en los kits utilizados en la invención, el agente de transferencia de fase es monometil éter de tripropilenglicol.

25 En los kits utilizados en la invención, la composición acuosa de reactivo es como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, preferiblemente, la al menos una sal inorgánica soluble en agua es cloruro de sodio. Preferiblemente, la al menos una base soluble en agua es hidróxido de sodio. Más preferiblemente, la al menos una sal inorgánica soluble en agua es cloruro de sodio y la al menos una base soluble en agua es hidróxido de sodio.

30 Así como la composición de diluyente y la composición acuosa de reactivo, los kits utilizados en la invención también pueden comprender equipos para ayudar a realizar el método de la invención y/o instrucciones para realizar el método. Obviamente, los kits utilizados en la invención se pueden adaptar fácilmente para satisfacer las necesidades individuales del cliente. Sin embargo, los kits pueden incluir, por ejemplo, uno o más elementos seleccionados de la siguiente lista:

- 35 - recipientes para mezclar el fuelóleo pesado con la composición de diluyente y la composición acuosa de reactivo;
- recipientes para realizar la etapa de separación (si es diferente del recipiente de mezclado), por ejemplo, tubos de centrífuga;
- equipos de medición y dispensación tales como jeringas, pipetas de goteo o cilindros de medición para dispensar el fuelóleo pesado, composición de diluyente y composición acuosa de reactivo;
- 40 - una centrífuga para realizar la etapa de separación; y
- una guía visual para evaluar los resultados del ensayo (tal como la Fig. 1).

45 Para facilitar la realización del ensayo, los recipientes y/o el equipo de medición/dispensación pueden ser desechables. Se puede usar equipo de plástico o vidrio, por ejemplo, tubos de plástico o vidrio para centrífuga. Sin embargo, es probable que dichos artículos se utilicen de forma desechable, ya que el HFO es difícil de eliminar completamente de las superficies y, por lo tanto, la limpieza del equipo generalmente no es rentable.

50 Los kits preferidos contendrán algunos o todos los consumibles utilizados en el ensayo, incluyendo la composición de diluyente, la composición de reactivo y/o cualquier recipiente desechable o equipo de medición/dispensación. Algunos de los recipientes pueden proporcionarse precargados con cantidades adecuadas de las composiciones de diluyente y/o la composición acuosa de reactivo para su uso en el método de la invención.

A modo de ejemplo, se prevé que los llamados kits de "inicio", adecuados para llevar a cabo el método de la invención un cierto número (n) de veces, contendrían lo siguiente:

- 55 - una centrífuga;
- 2n tubos de centrífuga;
- 2n pipetas;
- n jeringas;
- 60 - una botella de 65 ml que contiene una composición acuosa de reactivo;
- n botellas de 30 ml precargadas con una composición acuosa de reactivo;
- instrucciones para su uso en el método de la invención.

65 En los kits, 'n' puede ser cualquier número, pero se prevé que los kits típicamente permitirán al consumidor realizar el método de la invención al menos 10 veces, preferiblemente 25 veces. Por consiguiente, un kit para realizar el método de la invención contendrá 50 tubos de centrífuga y botellas de 25 x 30 ml. La centrifugación debe realizarse en un

mínimo de dos muestras, para garantizar que la máquina está equilibrada, por lo tanto 2n tubos.

Se prevé además que podrían proporcionarse kits de "recarga", conteniendo cada uno lo anterior pero sin la centrífuga.

5 Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

En el presente documento se utilizan las siguientes abreviaturas:

g - gramo
HFO - fuelóleo pesado
min - minuto
ml - mililitro
ppm - partes por millón

10 Ejemplo 1

Composición de diluyente

15 1950 g de monometil éter de tripropilenglicol
2000 g de destilado pesado

Composición acuosa de reactivo

20 2500 g de agua desionizada
600 g de cloruro de sodio
25 g de hidróxido de sodio

Procedimiento de ensayo

- 25 1. Se añadieron 4,1 g de la composición acuosa de reactivo y 8,7 g de la composición de diluyente a una botella de 30 ml con una tapa.
2. Una jeringa de 5 ml se llenó completamente con HFO retirando el émbolo hasta que se detuvo (esto significa que se introdujeron aproximadamente 6 ml de HFO en la jeringa). El HFO se calentó ligeramente para reducir su viscosidad lo suficiente como para permitir que se introdujera en la jeringa.
- 30 3. Todo el HFO de la jeringa se añadió a la botella de 30 ml que contiene la composición de diluyente y la composición acuosa de reactivo. La tapa se aseguró y la botella se agitó vigorosamente durante 3 min.
4. Se retiraron 4,5 ml de la mezcla de la botella usando una pipeta de goteo.
5. Esto se añadió a un tubo de centrífuga de 5 ml que contenía 0,5 ml adicionales de la composición acuosa de reactivo.
- 35 6. Las etapas 4 y 5 se repitieron de manera que había dos tubos de centrífuga, cada uno de los cuales contenía 5 ml de una mezcla de HFO, composición de diluyente y composición de reactivo.
7. Los tubos de la centrífuga se cerraron herméticamente y se pusieron dentro de una centrífuga en posiciones opuestas (para equilibrar la máquina).
8. Los tubos se hicieron girar en la centrífuga durante 15 min.
- 40 9. Los tubos se extrajeron e inspeccionaron visualmente.

La Fig. 1 muestra los resultados del ensayo anterior llevado a cabo en muestras de HFO que se sabe que contienen 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm de finos de catalizador, respectivamente.

45 Ejemplo Comparativo 1

El procedimiento de ensayo anterior se repitió utilizando tolueno como disolvente no polar en la composición de diluyente, sin catalizador de transferencia de fase.

50 Se observó una separación pobre de las fases acuosa y orgánica incluso después de la centrifugación. La separación de las fases acuosa y orgánica se logró finalmente mediante la adición de un agente desemulsionante y calentando la mezcla resultante. Sin embargo, no se observaron finos de catalizador en la fase acuosa, a pesar de realizar este ensayo en una muestra de HFO que se sabe que contiene finos de catalizador.

55 Ejemplos 2 y 3

El procedimiento de ensayo del Ejemplo 1 se repitió con composiciones acuosas de reactivo alternativas, reemplazando el cloruro de sodio con sulfato de magnesio (Ejemplo 2) o sulfato de amonio (Ejemplo 3). Estas sales se pueden usar a concentraciones más bajas que el cloruro de sodio para proporcionar soluciones que tienen una fuerza iónica similar. Por lo tanto, las sales son menos propensas a precipitar en solución.

60

Las composiciones de estas composiciones acuosas de reactivo alternativas se muestran en la Tabla 1 a continuación:

<u>Tabla 1</u> Composiciones acuosas de reactivo	
<i>Ejemplo 2</i>	<i>Ejemplo 3</i>
1000 g de agua desionizada	1000 g de agua desionizada
500 g de sulfato de magnesio (heptahidrato)	400 g de sulfato de amonio
10 g de hidróxido de sodio	10 g de hidróxido de sodio

- 5 Se observó separación de las fases acuosa y orgánica, con la presencia de finos de catalizador visibles en la fase acuosa.

REIVINDICACIONES

1. Un método para supervisar la presencia de finos de catalizador en un fuelóleo pesado (HFO), comprendiendo dicho método:
 - a) proporcionar una muestra de HFO;
 - b) mezclar la muestra de HFO con una composición de diluyente que comprende un disolvente no polar y con una composición acuosa de reactivo para proporcionar una muestra de ensayo, en donde la composición acuosa de reactivo comprende al menos una sal inorgánica soluble en agua y al menos una base soluble en agua;
 - c) permitir que se produzca la separación de fases en la muestra de ensayo para proporcionar una fase acuosa y una fase orgánica; y
 - d) inspeccionar la fase acuosa de la muestra de ensayo para detectar la presencia de finos de catalizador.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la al menos una sal inorgánica soluble en agua es una sal de nitrato, una sal de sulfato distinta del sulfato de calcio, un haluro distinto del haluro de plata, carbonato de sodio o carbonato de potasio, preferiblemente en donde la al menos una sal inorgánica soluble en agua es cloruro de sodio.
3. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la al menos una base soluble en agua es un hidróxido de un metal del Grupo I o del Grupo II, preferiblemente en donde la al menos una base soluble en agua es hidróxido de sodio.
4. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de diluyente comprende un disolvente no polar seleccionado de alcoholes minerales, queroseno, nafta y destilado pesado (CAS # 64741-65-7), y/o en donde la composición de diluyente no comprende tolueno.
5. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de diluyente comprende además un agente de transferencia de fase, preferiblemente en donde el agente de transferencia de fase se selecciona de monometil éter de tripropilenglicol, etilenglicol, alcohol propílico, alcohol isopropílico y butanol.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la etapa de separación c) comprende centrifugar la muestra de ensayo; y/o en donde las etapas b) y c) tienen lugar en recipientes diferentes.
7. El método de cualquier reivindicación anterior en donde la composición de diluyente y la composición acuosa de reactivo se añaden al fuelóleo pesado de manera secuencial, o en donde la composición de diluyente y las composiciones acuosas de reactivo se añaden al fuelóleo pesado simultáneamente.
8. Uso de un kit que comprende un recipiente sellado que contiene una composición acuosa de reactivo que comprende al menos una sal inorgánica soluble en agua y al menos una base soluble en agua para detectar la presencia de finos de catalizador en un fuelóleo pesado.
9. El uso de la reivindicación 8, en donde el kit comprende además una composición de diluyente que comprende un disolvente no polar.
10. Uso de la reivindicación 9, en donde la composición de diluyente y la composición acuosa de reactivo se proporcionan en recipientes sellados separados, se premezclan y se suministran en un solo recipiente sellado, o ambos.
11. Uso de la reivindicación 9 o 10, en donde el disolvente no polar es un destilado pesado.
12. Uso de cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la composición de diluyente comprende además un agente de transferencia de fase.
13. Uso de la reivindicación 12, en donde el agente de transferencia de fase se selecciona de monometil éter de tripropilenglicol, etilenglicol, alcohol propílico, alcohol isopropílico y butanol, preferiblemente monometil éter de tripropilenglicol.
14. Uso de cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en donde la al menos una sal inorgánica soluble en agua es cloruro de sodio.
15. Uso de cualquiera de las reivindicaciones 8-14, en donde la al menos una base soluble en agua es hidróxido de sodio.

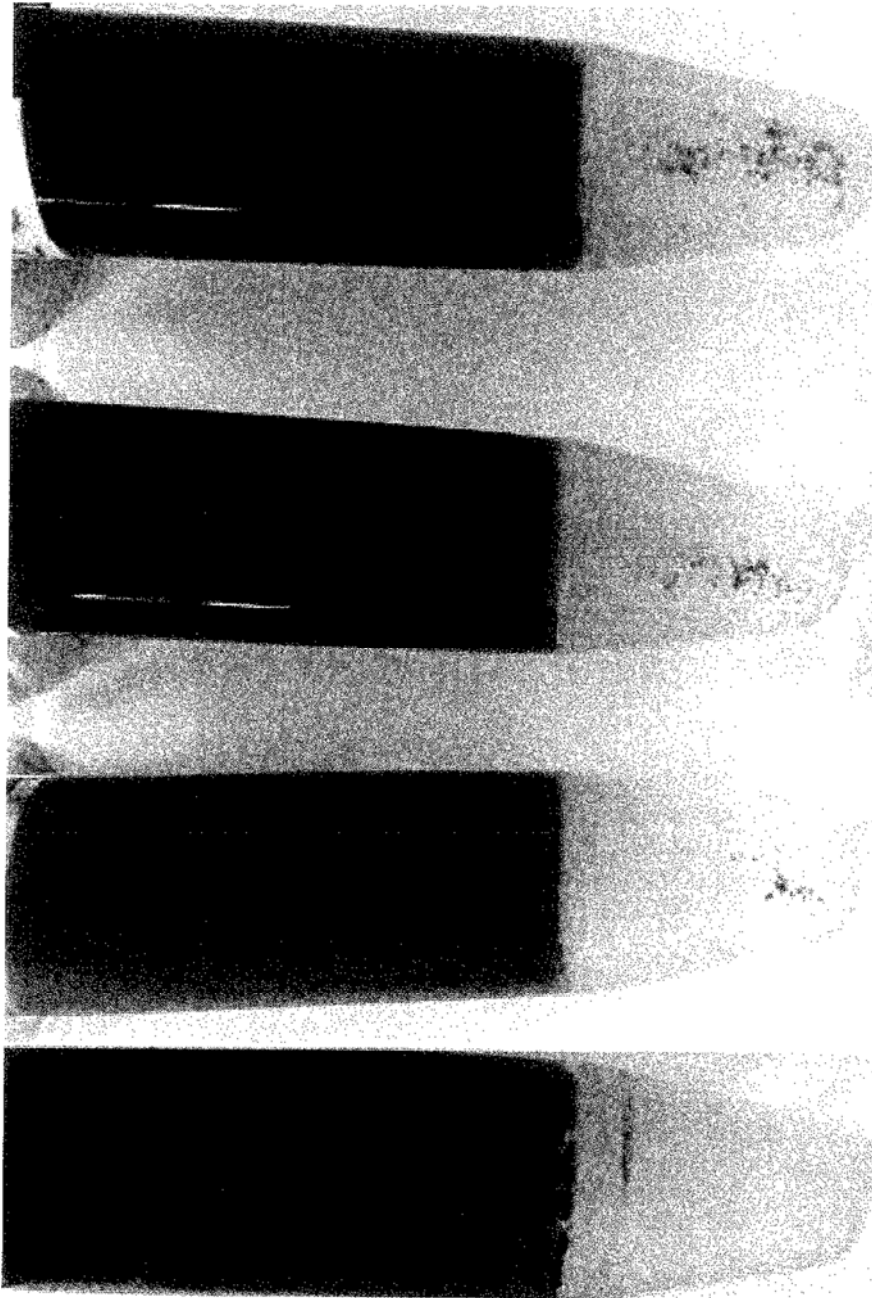


Fig. 1

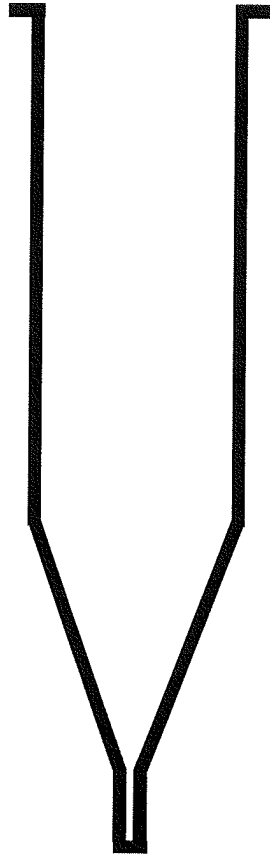


Fig. 2