

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 013**

51 Int. Cl.:

G01N 21/59 (2006.01)
C10G 75/00 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)
G01N 21/83 (2006.01)
G01N 15/04 (2006.01)
G01N 21/3577 (2014.01)
G01N 21/359 (2014.01)
G01N 21/552 (2014.01)
G01N 21/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016** **E 16190068 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3147649**

54 Título: **Método para determinar una velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en fluidos derivados del petróleo**

30 Prioridad:

23.09.2015 US 201514862740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

73 Titular/es:

BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC (100.0%)
17021 Aldine Westfield
Houston, TX 77073, US

72 Inventor/es:

RESPINI, MARCO y
DELLA SALA, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 769 013 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para determinar una velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en fluidos derivados del petróleo

Campo técnico

La presente invención se refiere a la medición de la transmitancia de un fluido derivado del petróleo durante la dosificación de disolvente y la agitación del mismo y a la medición de la transmitancia del fluido derivado del petróleo una vez que la dosificación del disolvente y la agitación se han detenido para determinar la velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador presente en el fluido derivado del petróleo, en donde la velocidad de sedimentación es proporcional al aumento de transmitancia o a la disminución de absorbancia después de que se haya detenido la agitación.

Antecedentes

A medida que las reservas mundiales de crudos ligeros y dulces disminuyen y aumenta el consumo mundial de petróleo, las refinerías buscan métodos para extraer productos útiles tales como gasolina y gasóleos a partir de recursos de crudo más pesado. Aunque no son tan deseables ni tan fáciles de procesar, existen grandes reservas en forma de "crudos pesados" en varios países, incluyendo Canadá occidental, Venezuela, Rusia, Estados Unidos y otros.

Estos petróleos pesados (incluso algunos petróleos no tan pesados) con frecuencia son difíciles de refinar debido a su viscosidad y propensión a ser inestables y formar precipitados sólidos, tales como asfaltenos, coque, precursores de coque, etc., durante el almacenamiento y procesamiento, destacando los asfaltenos. Lo más común es que los asfaltenos se definan como la parte de petróleo que es soluble en xileno y tolueno, pero insoluble en heptano o pentano. Los asfaltenos existen en el crudo tanto como especies solubles como en forma de dispersiones coloidales estabilizadas por otros componentes en el crudo. Los asfaltenos tienen pesos moleculares más altos y son fracciones más polares del crudo, y pueden precipitar con cambios de presión, temperatura y composición en el crudo como resultado de la mezcla u otro procesamiento mecánico o fisicoquímico. La precipitación y la deposición de asfaltenos pueden causar problemas en depósitos subterráneos, instalaciones de producción y exploración, instalaciones de transporte intermedias, refinerías y en operaciones de mezclado de combustible. En instalaciones de producción de petróleo, la precipitación y deposición de asfaltenos puede producirse en regiones, pozos, líneas de flujo, separadores y otros equipos cerca del yacimiento petrolífero.

Cuando los asfaltenos precipitan del crudo, pueden contaminar el equipo y reducir la calidad de los productos que se refinan. Otros problemas asociados con el crudo pesado incluyen: alto contenido en sólidos; mayor cantidad de agua arrastrada; alto contenido de azufre; elevado total acid number (índice de acidez total - TAN) y alto contenido en metales. La deposición de asfaltenos es un problema bien conocido que afecta a todos los aspectos de la producción y procesamiento del petróleo. Los crudos que contienen niveles altos o bajos de asfaltenos pueden desestabilizarse durante el procesamiento generando ensuciamiento, formación de lodos, corrosión, y todas las reparaciones, limpiezas y aumentos de costes de los equipos asociados a estos efectos.

Otros problemas operativos observados en el crudo pesado incluyen: dificultad en el mezclado de corrientes de crudo, aumento en incidencias en las unidades, mayor contaminación, pérdida de rendimiento, dificultad en la desalación, aumento de carga sobre las plantas de aguas residuales, aumento en las emisiones atmosféricas y menor flexibilidad en las operaciones de la planta. Esto lleva a un aumento total en los costes operativos.

Los asfaltenos pueden estar presentes y ser estables en un crudo en condiciones de equilibrio en el depósito, pero pueden formar agregados o depósitos cuando las temperaturas, presiones y/o composiciones generales del fluido cambian cuando se extrae el crudo del depósito durante la producción y/o al refinarlo posteriormente. Los asfaltenos son por lo general sólidos amorfos de color marrón oscuro a negro con estructuras complejas y pesos moleculares relativamente altos.

La estabilidad de los asfaltenos puede incluso alterarse al mezclar fluidos derivados de hidrocarburos, es decir, por ejemplo, al mezclar dos tipos de crudo, dos tipos de petróleo de esquisto bituminoso, condensados y otros de distintos orígenes a determinadas relaciones, ya que la química de los fluidos derivados de hidrocarburos de distintas fuentes puede ser incompatible e inducir la desestabilización de los asfaltenos en los mismos. En ejemplos no limitativos, tal como durante el refinado o mezcla de combustible, pueden mezclarse dos o más fluidos derivados de hidrocarburos. A veces, los cambios en las condiciones físicas son suficientes para inducir desestabilización o incluso la mezcla de fluidos derivados de hidrocarburos diferentes que tengan composiciones químicas incompatibles. Dicho de otro modo, aun si ni el fluido derivado del petróleo, solo, tiene agentes ensuciadores desestabilizados ni el fluido derivado de hidrocarburos actuaran como aditivo desestabilizante por sí mismos, el mezclado o la mezcla de dos o más fluidos derivados de hidrocarburos puede desestabilizar de forma adicional los agentes ensuciadores presentes en cualquiera de ambos fluidos derivados de hidrocarburos.

Existen varios inconvenientes al medir la estabilidad de los asfaltenos para mejorar la estabilidad de los agentes ensuciadores. Por lo tanto, sería deseable desarrollar mejores métodos para analizar la estabilidad de los asfaltenos dentro de los crudos.

En "Evaluation of the Chemical Additive Effect on Asphaltene Aggregation in Dead Oils: A Comparative Study between Ultraviolet-Visible and Near-Infrared-Laser Light Scattering Techniques", Energy Fuels 2015, 29(5), pp. 2813 - 2822, Marcano y col., se describe el uso de mediciones mediante radiación de infrarrojo cercano, NIR, para estudiar la cinética de agregación y la sedimentación de asfaltenos al inicio de la floculación con *n*-heptano. La velocidad de sedimentación de asfaltenos en el crudo se determina mediante la adición de *n*-heptano para inducir la floculación de los asfaltenos. A continuación se evalúa el efecto de diversos aditivos químicos sobre la agregación de asfalto.

El documento US-2015/0219614 A1 describe métodos de determinación de la estabilidad del crudo basados en la medición de un primer índice de refracción del crudo que no comprende un disolvente, y en la determinación de un segundo índice de refracción del crudo en un punto de la floculación de asfaltenos durante una valoración turbidimétrica de floculación. Los índices de refracción se utilizan para determinar los correspondientes primer y segundo parámetros de solubilidad, pudiendo controlarse un proceso para refinar el crudo aplicando un cambio en el proceso de la refinería basado en la relación del primer y segundo parámetros de solubilidad. El cambio puede incluir añadir una corriente de alimentación adicional al crudo para estabilizar el crudo.

El documento US-4170553 se refiere a un proceso para la floculación controlada de sustancias extrañas de un líquido mediante la adición de agente floculante. El proceso puede referirse a la purificación de aguas residuales o a la realización de procesos químicos de producción.

Resumen

Se proporciona un método para determinar una velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en fluidos derivados del petróleo según la reivindicación 1.

El método comprende aplicar un cambio en un proceso de refinería asociado a un fluido derivado del petróleo basado en la velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en el fluido derivado del petróleo; en donde la velocidad de sedimentación se determina obteniendo al menos dos mediciones de absorbancia después de la dosificación del disolvente y una vez se haya detenido la agitación durante una valoración turbidimétrica de floculación del fluido derivado del petróleo, en donde la velocidad de sedimentación se correlaciona con $-dA/dt$, donde dA es el cambio en las mediciones de absorbancia durante un periodo de tiempo dt ; y en donde la aplicación de un cambio en el proceso de refinería comprende añadir una corriente de alimentación adicional al fluido derivado del petróleo para estabilizar el fluido derivado del petróleo.

Breve descripción de los dibujos

Las Figs. 1-2 son gráficos que ilustran las mediciones de transmitancia de un fluido derivado del petróleo en un período de tiempo durante una valoración de floculación turbidimétrica; y

la Fig. 3 es un gráfico que ilustra las mediciones de absorbancia determinadas a partir de las mediciones de transmitancia del fluido derivado del petróleo ilustradas en las Figs. 1-2.

Descripción detallada

Se ha descubierto que puede determinarse la velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en un fluido derivado del petróleo. El método puede incluir agitar un fluido derivado del petróleo durante una valoración turbidimétrica de floculación del fluido derivado del petróleo, en donde el método de valoración turbidimétrica de floculación incluye dosificar el disolvente y obtener la transmitancia del fluido derivado del petróleo durante la valoración turbidimétrica de floculación. El método de medir la velocidad de sedimentación puede incluir, además, detener la dosificación del disolvente al comienzo de la floculación del(los) agente(s) ensuciador(es) y detener la agitación poco después cuando al menos dos o más mediciones de transmitancia sean prácticamente similares, es decir, la transmitancia se haga casi constante sin aumentar o disminuir drásticamente. Preferiblemente, pueden pasar al menos 10 segundos después de que la transmitancia se haga casi constante antes de detener la agitación para asegurar que la transmitancia no aumente o disminuya inesperadamente; de forma alternativa, pueden pasar al menos 50 segundos o pueden pasar al menos 100 segundos. El método puede incluir, además, resuspender el(los) agente(s) ensuciador(es) agitando el fluido derivado del petróleo después de haber determinado la velocidad de sedimentación.

La transmitancia del fluido derivado del petróleo puede aumentar o la absorbancia del fluido derivado del petróleo puede disminuir, después de que se haya detenido la dosificación del disolvente y la agitación, y este aumento en la transmitancia o disminución en la absorbancia corresponde a la velocidad de sedimentación. La velocidad de sedimentación es proporcional a un aumento en transmitancia después de que se haya detenido la agitación. De forma alternativa, la velocidad de sedimentación es proporcional a una disminución de absorbancia después de que se haya detenido la agitación.

La agitación puede ser una agitación magnética. La agitación crea un vórtice que mantiene el (los) agente(s) ensuciador(es) en suspensión. Cuando se detiene la agitación, el(los) agente(s) ensuciador(es) pueden

sedimentar por efecto de la gravedad, y el cambio de la transmitancia y/o la absorbancia medidas puede utilizarse para medir la velocidad de sedimentación.

La velocidad de sedimentación puede utilizarse para determinar la estabilidad del fluido derivado del petróleo cuando el fluido derivado del petróleo se transporta, desplaza o procesa. Sería deseable impedir la desestabilización del fluido derivado del petróleo después del transporte y almacenamiento, y/o el procesamiento, una vez que se forme la precipitación del(los) agente(s) ensuciador(es) y la agregación. Solo es necesario determinar una velocidad de sedimentación periódicamente, a veces con tan poca frecuencia como una vez por “carga” de fluido derivado del petróleo (p. ej., crudo). Por supuesto, cuando se transportan o almacenan cargas grandes de fluidos derivados del petróleo puede ser deseable realizar esta prueba con mayor frecuencia. En términos generales, cuando se ha determinado la velocidad de sedimentación, estos valores no tienden a cambiar si no hay un cambio sustancial en las condiciones y/o en la calidad del fluido derivado del petróleo.

Opcionalmente, puede compararse una velocidad de sedimentación de un agente ensuciador (p. ej., asfalteno) de un primer fluido derivado del petróleo con una velocidad de sedimentación de un agente ensuciador (p. ej., asfalteno) de un segundo fluido derivado del petróleo para establecer una relación apropiada de una mezcla del primer fluido derivado del petróleo y del segundo fluido derivado del petróleo que entren en un recipiente de almacenamiento. La relación del primer fluido derivado del petróleo y el segundo fluido derivado del petróleo puede permitir un mejor control de la homogeneización del contenido del recipiente de almacenamiento. En este ejemplo no limitativo se comparan dos fluidos derivados del petróleo; sin embargo, también puede realizarse la comparación de las velocidades de sedimentación de tres o más fluidos derivados del petróleo para mezclar los fluidos derivados del petróleo.

La agitación puede hacerse a una velocidad que varíe de aproximadamente 200 rpm independientemente a aproximadamente 1200 rpm; de forma alternativa, 400 rpm independientemente a aproximadamente 1000 rpm, o de aproximadamente 600 rpm independientemente a aproximadamente 800 rpm.

Si un fluido derivado del petróleo tiene una velocidad de sedimentación dentro de un intervalo predeterminado, entonces el operario puede elegir mantener el proceso en una refinería. El intervalo predeterminado puede ser de aproximadamente 0 independientemente a aproximadamente $0,0005 \text{ (s)}^{-1}$. Si la velocidad de sedimentación se encuentra fuera del intervalo predeterminado, entonces el operario puede elegir cambiar el proceso en una refinería.

Puede ser necesario un cambio en al menos un proceso de refinería a la espera de los resultados de la velocidad de sedimentación del(los) agente(s) ensuciador(es). Según la invención, dicho cambio comprende añadir una corriente de alimentación adicional al fluido derivado del petróleo para estabilizar el fluido derivado del petróleo. Puede incluir además añadir un aditivo al fluido derivado del petróleo, añadir un desemulsionante al fluido derivado del petróleo distinto de cualquier desemulsionante ya presente en el fluido derivado del petróleo, cambiar una temperatura del fluido derivado del petróleo, cambiar una velocidad de alimentación de agua de una unidad en el proceso de refino, y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos no limitativos de cambios que pueden producirse incluyen cambiar los fluidos derivados del petróleo que van a mezclarse, cambiar el orden de mezcla de los fluidos derivados del petróleo, etc. Por ejemplo, el operario puede elegir cambiar los parámetros operativos incluyendo aunque no de forma limitativa, cambiar los caudales del fluido, cambiar las temperaturas de funcionamiento de la unidad, cambiar los tiempos de permanencia en la unidad y similares.

El operario puede elegir, de forma adicional o alternativa, hacer cambios mezclando al menos dos corrientes de alimentación para llevar la relación de las velocidades de sedimentación de la corriente combinada al intervalo predeterminado. En algunas realizaciones, la segunda corriente de alimentación puede no ser crudo. Por ejemplo, una refinería puede elegir utilizar una carga de alimentación más ligera tal como gasoil, alimentación paraafínica, diluyentes más ligeros, etc., que podrían recuperarse y reciclarse.

La mezcla o combinación de corrientes de alimentación de derivados del petróleo puede ser la mezcla de corrientes que muchas veces son propensas a presentar problemas. Uno de estos problemas es la mezcla de crudo pesado y de petróleo de esquisto bituminoso. El petróleo de esquisto bituminoso es paraafínico y con frecuencia propenso a producir problemas de mezcla.

En la combinación o mezcla de corrientes de alimentación de derivados del petróleo, puede emplearse cualquier método para realizar esta función. Por ejemplo, las corrientes de alimentación de derivados del petróleo pueden introducirse en un tanque y agitarse. Como alternativa, las corrientes de alimentación de derivados del petróleo pueden coinyectarse en una línea que tenga colocados mezcladores estáticos. En otra alternativa, pueden emplearse ambos métodos para mezclar corrientes de alimentación de crudo para preparar una corriente de alimentación de crudo.

Cuando la velocidad de sedimentación no está dentro del intervalo predeterminado, pueden adoptarse medidas correctoras para mitigar la inestabilidad del fluido derivado del petróleo. Al menos una de esas medidas correctoras puede incluir la adición de un aditivo estabilizante al fluido derivado del petróleo y/o cambiar la velocidad de dosificación de un aditivo estabilizante presente en el fluido derivado del petróleo. Con los métodos de la invención puede emplearse cualquier aditivo que los expertos en la técnica consideren útil. Por ejemplo, en una realización no limitativa, el aditivo puede prepararse a partir de una formulación que incluya: un primer componente seleccionado del grupo que

consiste en resinas (amínicas) de (di o tri)-alquil-fenol-formaldehído (alcoxilado); copolímeros de α -olefina y anhídrido maleico y polímeros de injerto que incluyan derivados de semiésteres/semiamidas y ésteres/amidas completos; y combinaciones de los mismos. Esta formulación puede incluir también un segundo componente que puede ser o incluir, aunque sin carácter limitativo, poliaminas, amidoaminas, imidazolinas, y combinaciones de las mismas.

Los aditivos pueden alterar la estabilidad del fluido derivado del petróleo y de este modo alterar la velocidad de sedimentación del fluido derivado del petróleo o de la mezcla de fluidos derivados del petróleo. Estos aditivos pueden emplearse en una concentración que varía de aproximadamente 0,025 % en peso independientemente a aproximadamente 10 % en peso del fluido derivado del petróleo o mezcla totales, alternativamente, de aproximadamente 0,1 % en peso independientemente a aproximadamente 5 % en peso, o de aproximadamente 1 % en peso independientemente a aproximadamente 4 % en peso.

La medición de la transmitancia del fluido derivado del petróleo puede incluir el uso de una luz láser que pasa a través del fluido derivado del petróleo. La luz láser puede tener una longitud de onda en el intervalo de aproximadamente 800 nm independientemente a aproximadamente 2500 nm. De forma alternativa, la longitud de onda de la luz puede variar de aproximadamente 1000 nm independientemente a aproximadamente 2000 nm, o de aproximadamente 1300 nm independientemente a aproximadamente 1800 nm.

La turbidimetría es un proceso de medición de la pérdida de intensidad de la luz transmitida por el efecto de dispersión de las partículas suspendidas en el mismo. La luz puede hacerse 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. La valoración turbidimétrica de floculación puede producirse con un método turbidimétrico, tal como, aunque no de forma limitativa, turbidimetría, nefelometría, espectroscopía de infrarrojos por attenuated total reflectance (reflectancia total atenuada - ATR), y combinaciones de los mismos. El(los) agente(s) ensuciador(es) para medir la velocidad de sedimentación puede(n) incluir, preferiblemente, asfaltenos.

La nefelometría utiliza un nefelómetro para medir la concentración de partículas suspendidas en un coloide líquido o gaseoso empleando una fuente de luz y un detector de luz colocado en un lado (p. ej., a 90 grados) del haz de la fuente de luz. La densidad de partícula puede ser función de la luz reflejada en el detector procedente de las partículas. La luz reflejada puede depender de propiedades de las partículas tales como forma, color y reflectividad.

La reflectancia total atenuada es una técnica de muestreo utilizada junto con la espectrometría infrarroja para examinar estados sólidos o líquidos de muestras sin preparación adicional. La ATR utiliza una propiedad de reflexión interna total que da lugar a una onda evanescente. Puede hacerse pasar un haz de luz infrarroja a través de un cristal de ATR para que se refleje al menos una vez fuera de la superficie interna en contacto con la muestra. La reflexión forma la onda evanescente que se extiende en la muestra. La profundidad de penetración en la muestra puede determinarse mediante la longitud de onda de la luz, el ángulo de incidencia y los índices de refracción para el cristal de ATR y el medio que se esté examinando. El cristal de ATR puede estar hecho de un material óptico con un índice de refracción mayor que la muestra en estudio.

El método de valoración turbidimétrica de floculación puede ser un método óptico que utilice una fuente de luz coherente que permita medir la transmitancia a través de la muestra, y se refiere especialmente a la medición del inicio de la floculación de agente(s) ensuciador(es) (es decir, asfaltenos) dentro de una muestra de fluido derivado del petróleo. Los cambios en transmitancia de la muestra (tales como agregación y precipitación de agentes ensuciadores) pueden inducirse mediante la temperatura y/o mediante la adición de un disolvente. Los cambios de transmitancia frente a la temperatura y/o frente a la adición de disolvente pueden medirse con un alto grado de sensibilidad y repetibilidad.

El disolvente para la dosificación de disolvente durante la valoración turbidimétrica de floculación puede ser o incluir, aunque no de forma limitativa, cetano (hexadecano), heptano, xileno, tolueno, hexano, pentano, metilnaftaleno, un disolvente paraafínico con un intervalo de solubilidad de aproximadamente 6,8 a 7,2 (cal/cm³)^{1/2}, y combinaciones de los mismos. Puede utilizarse el enfoque de triple dilución cuando las muestras de fluido derivado del petróleo de cantidades conocidas pueden diluirse en tres relaciones diferentes: 1:1, 1:1,5, 1:2, y así sucesivamente hasta que los agentes ensuciadores (p. ej., asfaltenos) empiecen a precipitar de la muestra de fluido derivado del petróleo. En cada dilución puede hacerse una medición del índice de refracción, y la medición del índice de refracción puede representarse gráficamente en el eje x, y el valor de potencia correspondiente a la medición del índice de refracción particular puede representarse en el eje y.

El fluido derivado del petróleo puede calentarse antes de la valoración turbidimétrica de floculación para reducir la viscosidad del fluido derivado del petróleo. La temperatura del fluido derivado del petróleo durante su calentamiento puede variar de aproximadamente 20 °C independientemente a aproximadamente 250 °C, de forma alternativa de aproximadamente 50 °C independientemente a aproximadamente 100 °C.

El fluido derivado del petróleo puede ser o incluir, aunque no de forma limitativa, crudo, residuos de destilación, aceite de enfriamiento, petróleo pesado reductor de viscosidad, fluido de fondos de grandes sistemas de funcionamiento continuo, y combinaciones de los mismos. El fluido derivado del petróleo también puede ser, o

incluir, una mezcla de al menos dos fluidos derivados del petróleo, que pueden ser los mismos fluidos derivados del petróleo o fluidos derivados del petróleo distintos. Por ejemplo, la mezcla puede ser, aunque no de forma limitativa, de dos o más crudos mezclados juntos, o la mezcla puede ser de dos o más fluidos residuales de destilación, etc. De forma alternativa, el fluido derivado del petróleo puede incluir, aunque no de forma limitativa,

una mezcla de dos o más fluidos derivados del petróleo que sean distintos, tales como crudo y aceite de enfriamiento, residuos de destilación y fluido de fondo de grandes sistemas de funcionamiento continuo, etc.

Antes de medir la velocidad de sedimentación, la estabilidad del(los) agente(s) ensuciador(es) presente(s) en el fluido derivado del petróleo puede medirse realizando una primera medición del refractive index (índice de refracción - RI) con una sonda de medición del índice de refracción introducida en la corriente de derivado del petróleo (p. ej., una muestra de crudo) cuando la corriente de derivado del petróleo no se diluye con un disolvente. La primera medición del RI puede utilizarse para determinar un primer valor del índice de refracción funcional (F_{RI}) utilizando la fórmula $F_{IR} = (RI^2 - 1)/(RI^2 + 2)$ donde RI es la primera medición del índice de refracción en este caso. El primer valor F_{RI} puede determinarse como primer parámetro de solubilidad, también conocido como número de solubilidad de mezcla (SBn), utilizando la fórmula $\delta = 52,042F_{RI} + 2,904$ (2) donde δ está en unidades de 0,5 MPa y donde puede establecerse una correlación lineal entre el parámetro de solubilidad, δ , y FRI a 20 °C.

Esta correlación se estableció sobre la base de la regla de un tercio relacionada con la función del índice de refracción dividido por la densidad de masa como una constante igual a 1/3 para todos los distintos compuestos. Esta regla se validó en más de 229 crudos a 20 °C, así como temperaturas más altas de hasta 80 °C.

La publicación de solicitud de patente US-2013/0341241 (número de solicitud 13/924.089) presentada el 22 de junio de 2012 describe los parámetros de RI medidos en línea utilizando una sonda de índice de refracción para convertir los valores de RI en un "solubility blending number" (número de solubilidad de mezcla - SBn) sobre la base de una correlación lineal. La correlación lineal puede establecerse utilizando cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, el que se describe en el método publicado por el New Mexico Petroleum Recovery Research Center como PRRC 01-18. Este documento, cuyos autores son Jianxin Wang y Jill Buckley, tiene el título: Procedure for Measuring the Onset of Asphaltenes Flocculation.

Puede realizarse una segunda medición del refractive index (índice de refracción - RI) con una sonda de índice de refracción insertada en la corriente de derivado del petróleo (p. ej., una muestra de crudo) durante una valoración turbidimétrica de floculación, es decir, el fluido derivado del petróleo experimenta una serie de diluciones con un disolvente para inducir la precipitación de los asfaltenos. En el momento en el que el fluido derivado del petróleo comienza a precipitar agentes ensuciadores, por ejemplo, la floculación de asfaltenos, puede realizarse una segunda medición de RI para determinar un segundo valor F_{RI} y de este modo determinar un segundo parámetro de solubilidad. La segunda medición del RI puede utilizarse para determinar el segundo valor F_{RI} . El segundo parámetro de solubilidad puede ser un insolubility number (número de insolubilidad - In). Solo se obtienen dos valores de RI en esta realización no limitativa; sin embargo, puede medirse cualquier número de valores de RI con la sonda de RI y utilizarse para determinar la estabilidad de un fluido derivado del petróleo o mezcla.

Pueden obtenerse determinaciones adicionales de la estabilidad de un fluido derivado del petróleo particular sobre la base de la relación del primer parámetro de solubilidad respecto al segundo parámetro de solubilidad. Los parámetros de velocidad de sedimentación y/o solubilidad pueden ayudar a determinar si un fluido/corriente de petróleo en particular puede ser transportado, mezclado, almacenado, refinado, y combinaciones de los mismos. Dado que las velocidades de sedimentación y/o los parámetros de solubilidad raramente son iguales para dos fluidos derivados del petróleo, el operario de cualquier refinería, ducto o instalación de almacenamiento puede usar los parámetros de velocidad de sedimentación y/o solubilidad para determinar la estabilidad del fluido derivado del petróleo en equipos y/o sistemas particulares. Las variables en estos sistemas incluyen tuberías e instalaciones de almacenamiento, diámetro de tubería, temperatura de la corriente, velocidad de la corriente, y la disponibilidad y tipo de agitación o remoción presentes, si los hay. Para una unidad de refino, las variables que influyen en la estabilidad del fluido derivado del petróleo pueden incluir la capacidad de calentar las corrientes de proceso y el tiempo de permanencia dentro de reactores, reformadores, sistemas de recuperación de coque y otros tipos de equipos de refinería.

La invención se describirá con más detalle con respecto al siguiente ejemplo, que no pretende limitar la invención, sino más bien ilustrar mejor las diversas realizaciones.

Ejemplo

Volviendo ahora a las Figuras, la Fig. 1 es un gráfico que ilustra mediciones de transmitancia de un fluido derivado del petróleo en un período de tiempo durante una valoración turbidimétrica de floculación. El primer pico es simplemente un pico de ruido; mientras que el segundo pico es el punto de floculación de los asfaltenos. La dosificación de disolvente (es decir, heptano en este conjunto de ejemplos) se detuvo cuando los asfaltenos comenzaron a precipitar, es decir, en el momento en el que apareció el primer pico. La agitación se detuvo posteriormente cuando la transmitancia se hizo casi constante, es decir, ni aumentaba ni disminuía. Aquí, transcurrieron aproximadamente 100 segundos antes de que se detuviera la agitación para asegurarse de que la

transmitancia no aumentara o disminuyera de forma inesperada. La velocidad de sedimentación puede medirse después del segundo pico, determinando la pendiente de la mayor línea de transmitancia.

La Fig. 2 ilustra un gráfico más detallado de la velocidad de sedimentación para el mismo fluido derivado del petróleo representado en la Fig. 1 después de que se haya detenido la dosificación de heptano.

La transmitancia del fluido derivado del petróleo puede determinarse a partir del gráfico con la ecuación:

$$T = P/P_0$$

donde T es la transmitancia, P es potencia en un punto particular en el eje x, P₀ es la potencia del blanco. A partir de la ecuación de transmitancia puede determinarse la absorbancia con la ecuación:

$$A = -\log(T).$$

La absorbancia es proporcional a la concentración para las soluciones diluidas utilizando la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon BC$$

donde ϵ es un coeficiente de extinción, B es la trayectoria óptica en la cubeta (p. ej., 1 cm) y C es la concentración de partículas que absorben la luz y de partículas que dispersan la luz. El coeficiente de extinción viene dado por componentes de absorbancia y de dispersión:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{abs}} + \epsilon_{\text{dispersión}}$$

donde la concentración de partículas que dispersan la luz disminuye durante la sedimentación de los agregados asfálticos debido a la precipitación de los agregados asfálticos del volumen de solución al fondo de la cubeta.

La sedimentación del(los) agente(s) ensuciador(es) (p. ej., asfaltenos) disminuye la dispersión y la absorbancia disminuye en consecuencia, como se representa en la Fig. 3. La velocidad de disminución de la absorbancia es proporcional a la velocidad de disminución de los agregados de asfaltenos que dispersan la luz, de modo que:

$$dA/dt = \epsilon B dC/dt.$$

De este modo, la absorbancia puede utilizarse para determinar la velocidad de sedimentación, donde la pendiente es $-dA/dt$, donde dA es el cambio en las mediciones de absorbancia en función de un cambio en el tiempo dt.

En la memoria descriptiva anterior se ha descrito la invención haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, y se ha descrito como eficaz para proporcionar métodos para determinar una velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en fluidos derivados del petróleo. Sin embargo, será evidente que pueden hacerse diversas modificaciones y cambios a las mismas, limitadas únicamente por las reivindicaciones adjuntas. Por consiguiente, la especificación se considerará en un sentido ilustrativo y no limitante. Por ejemplo, se prevé que el ámbito de esta invención incluya fluidos derivados del petróleo, disolventes, aditivos, dispersantes, inhibidores de asfalteno, aditivos, métodos turbidimétricos, longitudes de onda láser y similares específicos, que se encuentren dentro de los parámetros reivindicados, aunque no estén específicamente identificados o probados en una composición o método particular, como se define en las reivindicaciones anexas.

Las palabras “que comprende” y “comprende” tal como se emplean en las reivindicaciones, se deben interpretar como “que incluyen aunque no de forma limitativa” y “incluye aunque no de forma limitativa”, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar una velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en fluidos derivados del petróleo que comprende:
5 aplicar un cambio en un proceso de refino asociado a un fluido derivado del petróleo basado en la velocidad de sedimentación de al menos un agente ensuciador en el fluido derivado del petróleo; en donde la velocidad de sedimentación se determina obteniendo al menos dos mediciones de absorbancia después de la dosificación del disolvente y de que se haya detenido la agitación durante una valoración turbidimétrica de floculación del fluido derivado del petróleo, en donde la velocidad de sedimentación se correlaciona con $-dA/dt$ donde dA es el cambio en las mediciones de absorbancia durante un periodo de tiempo dt ; y en donde la aplicación de un cambio en el proceso de refino comprende añadir una corriente de alimentación adicional al fluido derivado del petróleo para estabilizar el fluido derivado del petróleo.
10
15
2. El método de la reivindicación 1, en donde la valoración turbidimétrica de floculación se realiza con un método turbidimétrico seleccionado del grupo que consiste en turbidimetría, nefelometría, espectroscopía infrarroja por attenuated total reflectance (reflectancia total atenuada - ATR), y combinaciones de los mismos.
20
3. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la dosificación del disolvente comprende un disolvente seleccionado del grupo que consiste en cetano, heptano, xileno, tolueno, hexano, pentano, metilnaftaleno, un disolvente parafínico con un intervalo de solubilidad de aproximadamente 6,8 a 7,2 $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, y combinaciones de los mismos.
25
4. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde el fluido derivado del petróleo se selecciona del grupo que consiste en crudo, residuos de destilación, aceite de enfriamiento, petróleo pesado reductor de viscosidad, fluido de fondos de grandes sistemas de funcionamiento continuo, y combinaciones de los mismos.
- 30 5. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde el fluido derivado del petróleo es una mezcla de al menos dos fluidos derivados del petróleo, en donde los al menos dos fluidos derivados del petróleo pueden ser los mismos fluidos derivados del petróleo o fluidos derivados del petróleo diferentes.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde el al menos un agente ensuciador es un asfalteno.

Gráfico de valoración ASIT de campo, IES Crude 810

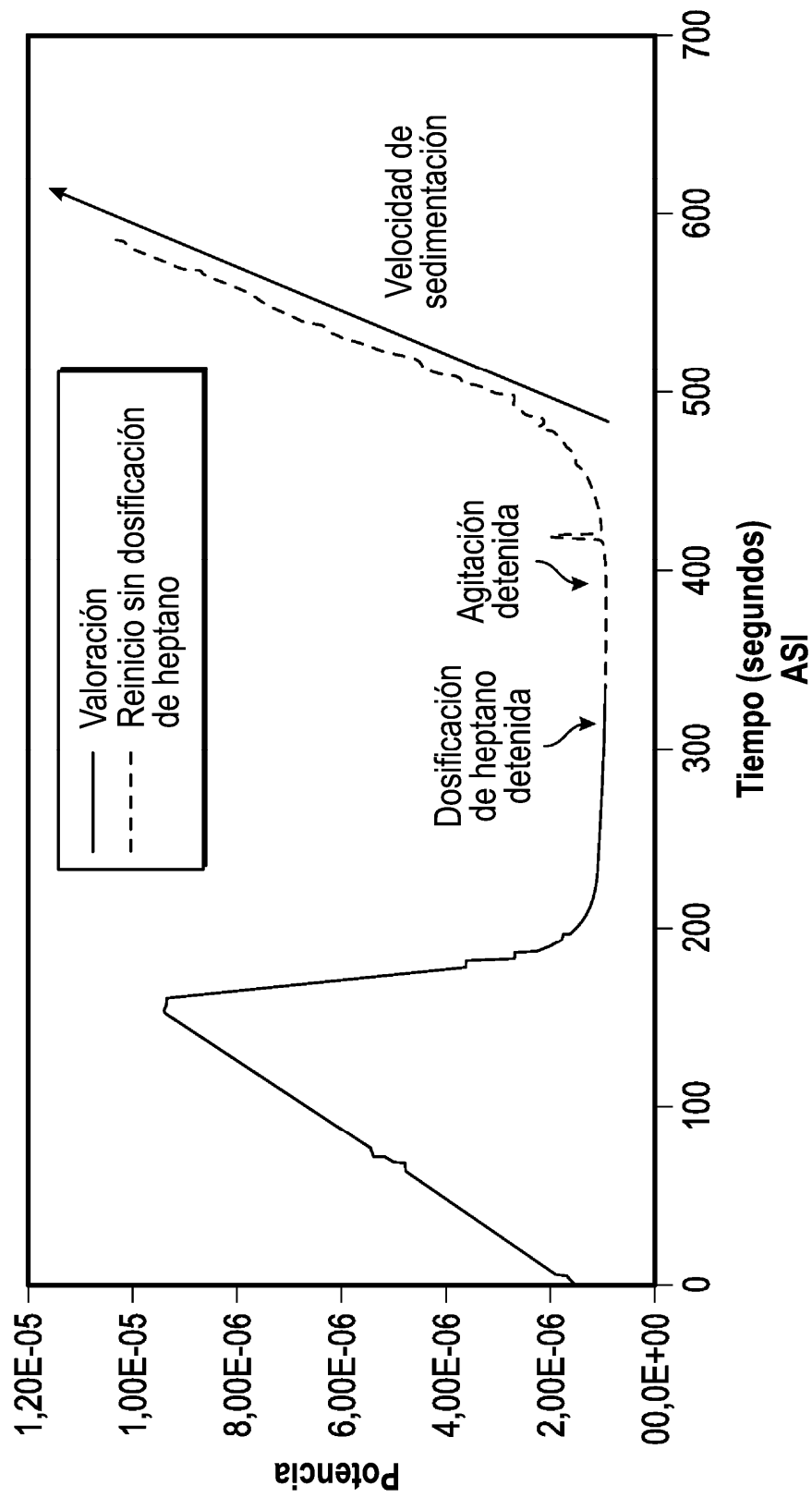


FIG. 1

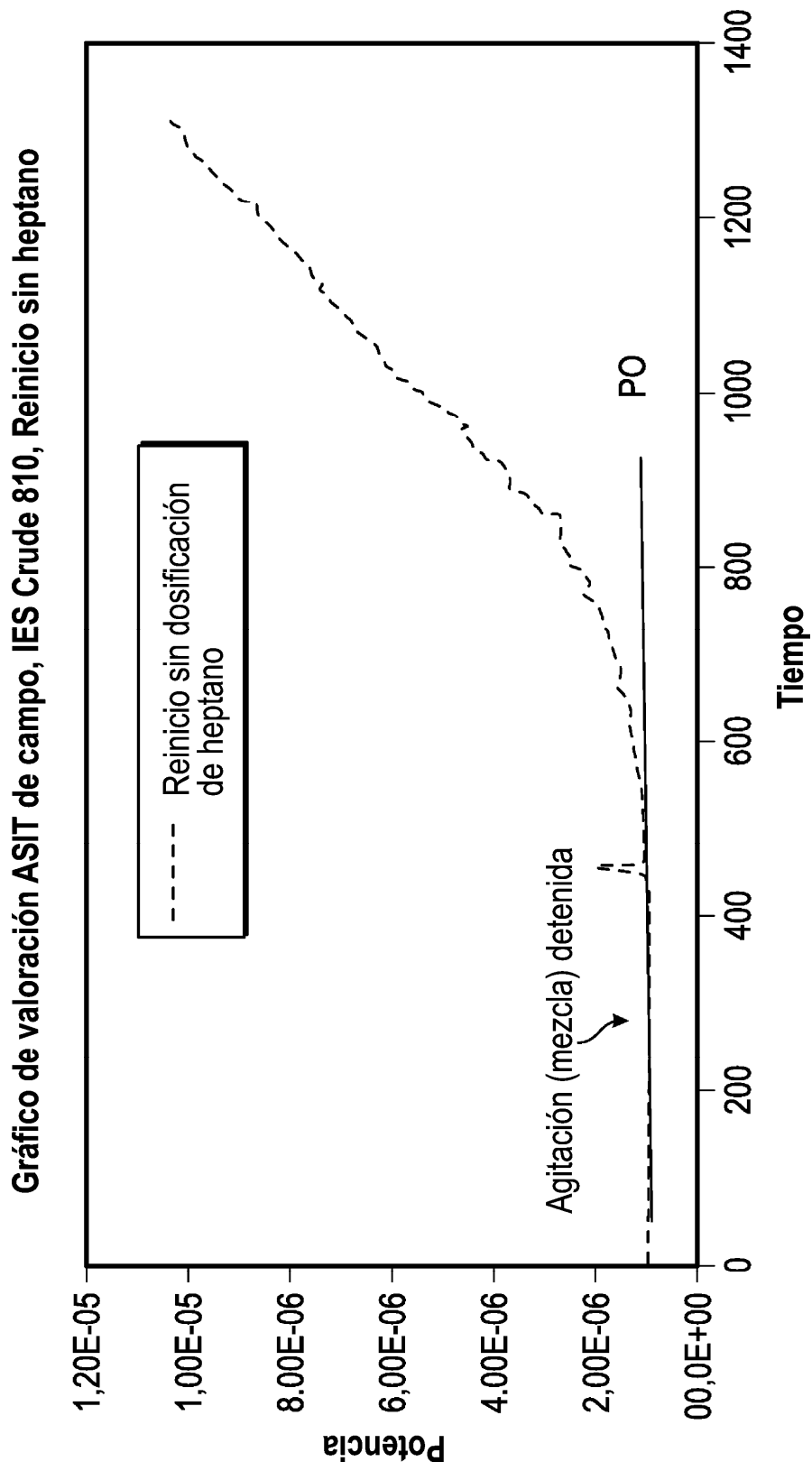


FIG. 2

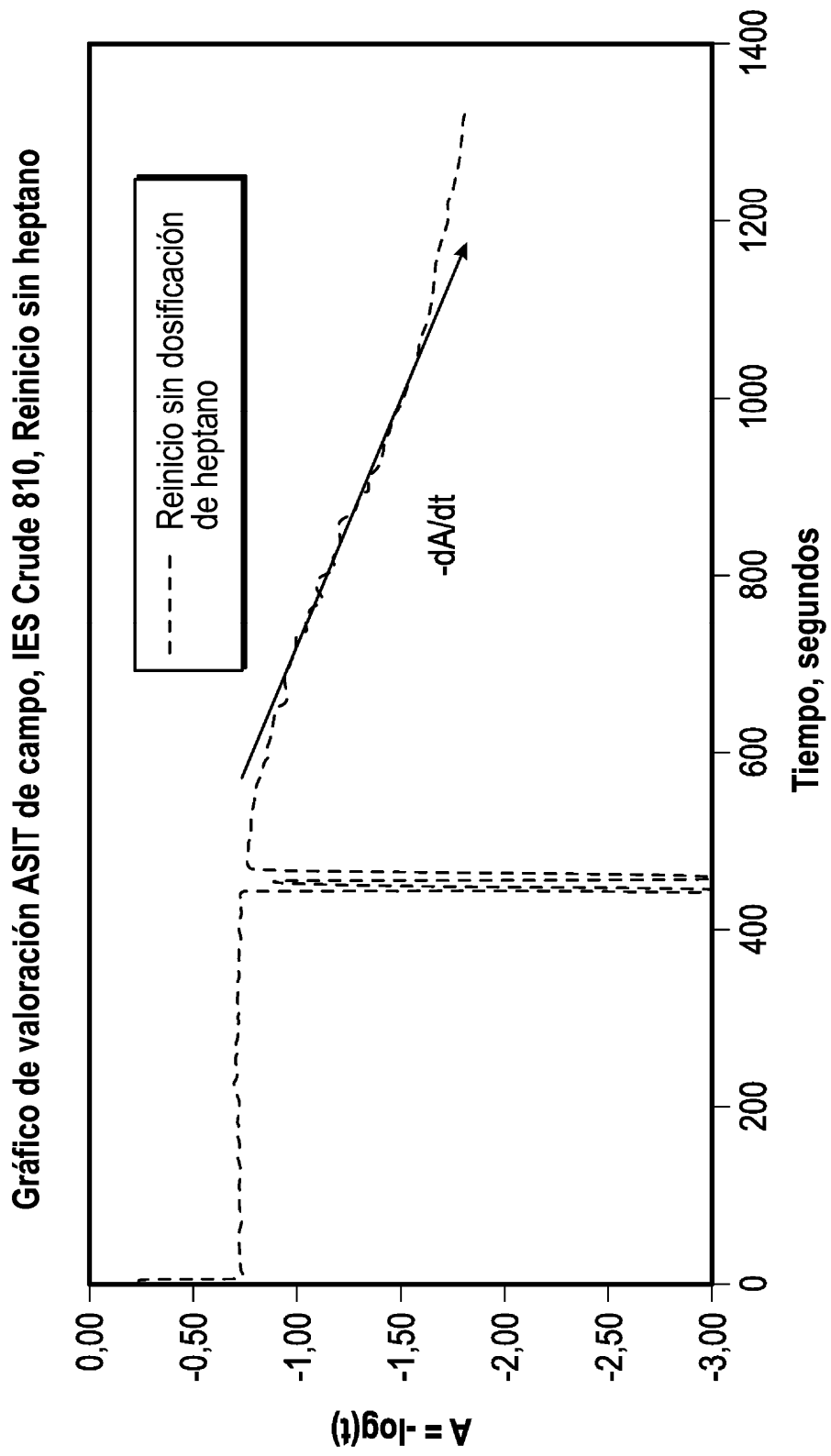


FIG. 3