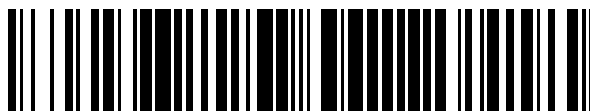


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 937**

51 Int. Cl.:

C10G 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2013 PCT/US2013/067813**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14071041**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2013 E 13852048 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2914548**

54 Título: **Proceso para reducir la viscosidad del crudo residual pesado durante el refino**

30 Prioridad:

31.10.2012 US 201261720806 P
30.10.2013 US 201314067429

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

06.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOLTON, JEFFERY, K.;
PHAN, KIMCHI;
BIGGERSTAFF, PAUL, J. y
POLAND, ROSS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 777 937 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

Proceso para reducir la viscosidad del crudo residual pesado durante el refino

5 Antecedentes de la solicitud

1. Campo de la invención

10 Esta invención se refiere al refino de petróleo crudo. Esta invención se refiere especialmente a mejorar el procesamiento del crudo residual pesado durante el refino.

2. Antecedentes de la técnica anterior

15 El refino es el proceso de tratar hidrocarburos crudos y su conversión a componentes más ligeros y con mayor octanaje. El desarrollo del motor de combustión interna llevó a la producción de gasolina y combustibles diésel. Aunque la simple gasolina era suficiente para los automóviles, la aviación creó la necesidad de gasolina de aviación de alto octanaje y posteriormente de combustibles para reactores. Además de los combustibles, las refinerías producen actualmente diversos productos tales como lubricantes, pero también muchos otros necesarios como cargas de alimentación iniciales para la industria petroquímica.

20 Durante el transcurso del refino de crudo, el crudo y las corrientes de proceso resultantes pueden estar sujetas a destilación, craqueo térmico, conversión catalítica y diversos otros tratamientos. El craqueo es el proceso por el cual las moléculas orgánicas complejas tales como querógenos o hidrocarburos pesados se descomponen en moléculas más simples (por ejemplo, hidrocarburos ligeros) por la ruptura de los enlaces de carbono-carbono en los precursores.

25 Durante la destilación, los compuestos de punto de ebullición más alto se separan de los compuestos que con frecuencia tienen un peso molecular más alto y una mayor viscosidad. Después de la eliminación del destilado, los fondos resultantes pueden someterse a craqueo adicional hasta que, finalmente, todo lo que queda sea asfalto o coque.

30 Incluso estos compuestos tienen valor en los mercados actuales, pero muy a menudo sería deseable producir más, y no menos, destilados de punto de ebullición comparativamente bajo y más valiosos.

35 Desafortunadamente, a medida que aumenta la viscosidad de los fondos pesados de destilación, hay un aumento correspondiente en la dificultad de manipulación (movimiento y refino adicional) de dichos hidrocarburos pesados. En algunas circunstancias, los fondos pueden incluso solidificarse, bloqueando de este modo el movimiento del fluido. Sería deseable en la técnica del refino de hidrocarburos poder reducir la viscosidad del crudo residual pesado de forma económica y sin introducir materiales que puedan complicar el procesamiento posterior.

40 US-2010/056408 describe un aditivo reductor de arrastre para petróleo pesado que comprende una resina polimérica de fenol-formaldehído sustituida por un alquilo, y un disolvente.

Resumen de la invención

45 En un aspecto, la invención es un proceso para modificar hidrocarburos residuales pesados y reducir la viscosidad, que comprende mezclar los hidrocarburos residuales pesados con un aditivo que comprende un primer componente que es una resina (amino) (alcoxilada) de(di o tri)-alquilfenol-aldehído; y un segundo componente, que es un agente sinérgico que es una imidazolina, que se prepara utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina.

Descripción detallada de la invención

50 La invención es un proceso para modificar hidrocarburos residuales pesados que comprende mezclar los hidrocarburos residuales pesados con un aditivo. El aditivo se prepara a partir de una formulación que incluye: un primer componente que es una resina (amino) (alcoxilada) de (di o tri)-alquilfenol-aldehído. La formulación incluye también un segundo componente que es un agente sinérgico, que es una imidazolina que se prepara utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina.

55 Para los propósitos de esta invención, el término "hidrocarburo residual pesado" significa un hidrocarburo que tiene una longitud de cadena de carbono de aproximadamente C₂₀ a aproximadamente C₇₀. Cuando se obtiene durante el refino, a este material se le suele denominar "resid." Además, para los propósitos de esta solicitud, el término "hidrocarburo residual pesado" puede incluir hidrocarburos que tienen la misma longitud de cadena pero derivados de procesos distintos al refino normal.

60 Como se señala en los antecedentes de la solicitud, a menudo es deseable producir hidrocarburo de petróleo crudo con un peso molecular lo más bajo posible. Un problema para hacerlo es que el crudo residual aumenta en viscosidad a medida que el crudo residual se somete a más extracciones de hidrocarburos de bajo peso molecular. Si se eliminan demasiado hidrocarburos de peso molecular más bajo del crudo residual, puede volverse demasiado

viscoso en un punto del proceso en el cual el proceso ya no puede seguir transportando el material resultante para su procesamiento posterior. Cuando esto sucede, puede ser necesario invertir mucho dinero y tiempo.

5 El aditivo se prepara a partir de una formulación que comprende: un primer componente que es una resina (amino) (alcoxilada) de (di o tri)-alquilfenol-aldehído; y un segundo componente que es un agente sinérgico que es una imidazolina que se prepara utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina. Las resinas de alquilfenol-formaldehído, se preparan de forma típica mediante la condensación catalizada básica o ácida de un alquilfenol con formaldehído. Los grupos alquilo son lineales o ramificados y pueden contener de 3 a 10 dodecibencenosulfónico (DDBSA), ácido toluensulfónico, trifluoruro de boro, ácido oxálico y similares. Catalizadores básicos representativos incluyen hidróxido de potasio, metóxido de sodio, hidróxido de sodio y similares. En una realización, las resinas de alquilfenol-formaldehído tienen un peso molecular (Mn) de 1000 a 50.000. En otra realización, las resinas de alquilfenol-formaldehído tienen un peso molecular de 1000 a 10.000.

15 Las resinas de alquilfenol-formaldehído pueden oxialquilarse al poner en contacto las resinas de alquilfenol-formaldehído con un epóxido como óxido de etileno en presencia de un catalizador básico. Por ejemplo, dichas resinas pueden prepararse utilizando hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La relación molar de epóxido a grupo OH en la resina puede ser de 1 a 50. En algunas realizaciones, la relación molar es de 2 a 8. En otras realizaciones adicionales, la relación molar es de 3 a 7. Las resinas de alquilfenol formaldehído y las resinas de alquilfenol formaldehído oxialquiladas pueden prepararse utilizando cualquier método que los expertos en la técnica sepan es útil para preparar tales resinas.

20 En algunas realizaciones, las resinas pueden prepararse con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los grupos alquilo pueden tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 carbonos. Los fenoles útiles incluyen, aunque no de forma limitativa, fenol, cresol y resorcinol. Los aldehídos incluyen, aunque no de forma limitativa, formaldehído, acetaldehído, propilaldehído, butiraldehído y mezclas de los mismos. Las aminas útiles para las resinas de reacción de Mannich pueden seleccionarse de cualquier amina, pero en algunas realizaciones pueden seleccionarse del grupo que consiste en etilendiamina, trietilentetramina, tributiltetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, bishexametilenotriamina y mezclas de los mismos.

25 Los aditivos útiles con algunas realizaciones de la invención pueden incluir otros compuestos orgánicos y disolventes orgánicos. Compuestos orgánicos útiles con algunas realizaciones de los aditivos incluyen, aunque no de forma limitativa, aminas y ésteres. Por ejemplo, un método de la invención puede llevarse a cabo utilizando aditivos que incluyan trietilentetramina, tributiltetramina, etilendiamina, tetraetilenpentamina, acetato de etilo, acetato de propilo, butirato de etilo y similares y combinaciones de los mismos.

30 El agente sinérgico es una imidazolina que se prepara utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina. La poliamina puede seleccionarse de polímeros de etilendiamina, trietilentetramina, tributiltetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, bishexametilenotriamina y mezclas de los mismos. La amidoamina de ácido graso de tall oil puede prepararse utilizando uno de etilendiamina, trietilentetramina, tributiltetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, bishexametilenotriamina y mezclas de los mismos. La imidazolina puede sustituirse, además, formando ésteres de alquilo, ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfato, anhídrido succínico de tetrapropenilo (TPSA), anhídrido dodecilsuccínico, ésteres de alquilfosfato de amidas ésteres, ésteres de arilfosfato a lo largo de la cadena principal. El agente sinérgico también puede ser las sales de amonio cuaternario de estos compuestos.

35 Al emplear los aditivos de la solicitud, su concentración de hidrocarburos pesados de crudo residual puede ser de 0,1 a 10 % en peso. En otras realizaciones, la concentración puede ser de 0,1 % a 0,5 % en peso.

40 Los disolventes orgánicos útiles con algunas realizaciones de la invención pueden incluir, aunque no de forma limitativa: etilbenceno, xileno, tolueno y similares. Cuando hay presente un disolvente en el aditivo, puede estar presente en una concentración de aproximadamente 5 % p/v a aproximadamente 95 % p/v. En otras realizaciones, el disolvente, si lo hay, está presente en una concentración de aproximadamente 10 a 90 %. En otras realizaciones adicionales, el disolvente puede estar presente en una concentración de aproximadamente 15 a aproximadamente 85 %.

45 Los aditivos de la solicitud son eficaces para reducir la viscosidad de los hidrocarburos de crudo residual. Cuando se utiliza en una concentración de 2500 ppm, los aditivos pueden reducir la viscosidad del crudo residual del 20 al 70 % (viscosidad, cP a 50 °C). En algunas realizaciones, la reducción podría ser del 35 % al 60 %. En otras realizaciones, la reducción podría ser del 40 % al 60 %.

50 Algunos de los componentes de los aditivos de la solicitud pueden tener puntos de ebullición o presiones de vapor que harían que esos componentes se vaporizaran y se desperdiciaran si se calentaban demasiado rápido o en condiciones que no favorecerían la incorporación de esos componentes al hidrocarburo pesado de crudo residual. Se deduce entonces que cuando el crudo residual va a calentarse hasta un punto cercano o por encima del punto de ebullición del componente de aditivo, el crudo residual y el aditivo se mezclarán primero y luego se calentarán gradualmente para permitir que todo el componente aditivo, o la mayor cantidad posible, se incorpore al crudo residual. Los aditivos de la solicitud pueden incorporarse al crudo residual tratándolo de cualquier modo que los expertos en la técnica sepan es útil.

Los aditivos de la solicitud muestran de forma ventajosa una sinergia. Ambos componentes de las formulaciones de aditivo reunidos tienen un efecto sustancialmente mayor en la mejora de las propiedades físicas del crudo residual modificado que cualquiera de ambos componentes cuando actúa solo.

Las realizaciones de los métodos de la solicitud pueden emplearse en cualquier aplicación donde se refine, se transporte o se mueva crudo residual y sea deseable evitar tener que recalentar el crudo residual. En otra aplicación, se emplea un aditivo de la invención en una refinería para permitir que un crudo residual, que sin modificar sería demasiado viscoso, se mueva a través de una unidad sin el uso de un diluyente o un disolvente. En otra realización adicional, el aditivo se utiliza para reducir la cantidad de energía necesaria para bombear crudo residual.

Ejemplos

Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes. Las cantidades son en partes p/v o porcentajes p/v, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-3 y Ejemplo comparativo A

Se ensaya el punto de fluidez de una muestra de un hidrocarburo muy pesado de crudo residual (BP: 750 °F a aproximadamente 1300 o más °F (399 a 704 o más °C)) según ASTM D5950 y la viscosidad a 50 °C utilizando un viscosímetro de Brookfield.

Los resultados se registran a continuación en la Tabla 1 como Ejemplo comparativo A. El mismo material se trata luego con un aditivo que es una mezcla de una resina fenol alcoxilada (80 %) e imidazolina (20 %) en las dosis mostradas abajo en la Tabla 1, donde también se registran los resultados.

Tabla 1

Ejemplo n.º	Dosificación (ppm)	Punto de fluidez*	Viscosidad, cP a 50 °C
Ejemplo comparativo A	--	95 °F	222.000
Ej. 1	5000	65 °F	19.056
Ej. 2	7500	60 °F	18.796
Ej. 3	10.000	60 °F	17.676

* (95 °F = 35 °C; 65 °F = 18 °C; 60 °F = 16 °C)

Ejemplos 4-9 y Ejemplos comparativos B-D

Se ensaya la mejora en la viscosidad de una muestra de fondos de torres de vacío de un proceso de refino, una forma común de crudo residual (BP 750 °F a aproximadamente 1300 °F (399 a 704 °C)) utilizando el aditivo del Ejemplo 1 y un diluyente. El diluyente es un hidrocarburo de destilado medio (BP: 350 °F a aproximadamente 700 °F (177 a 371 °C)). Las dosificaciones y los resultados de las pruebas físicas se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra n.º	% de crudo residual	% de diluyente	Dosificación de aditivo	Viscosidad cP a 50 °C	Porcentaje de reducción de viscosidad
Ejemplo comparativo B	100	0		15.357	
Ejemplo 4	100	0	1000	10.228	33 %
Ejemplo 5	100	0	2500	6209	60 %
Ejemplo comparativo C	95	5	--	5004	67 %
Ejemplo 6	95	5	1000	3099	80 %
Ejemplo 7	95	5	2500	2360	85 %
Ejemplo comparativo D	80	20		840	95 %
Ejemplo 8	80	20	1000	595	96 %
Ejemplo 9	80	20	2500	418	97 %

Ejemplo 10 y Ejemplo comparativo E

5 Se ensaya la mejora de la viscosidad en una muestra de crudo residual virgen que no ha sido craqueado de una primera destilación de un proceso de refino (BP: 500 °F a aproximadamente 1200 °F (260 a 649 °C)) utilizando el aditivo del Ejemplo 1. Las dosificaciones y los resultados de las pruebas físicas se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra n.º	Dosificación del aditivo	Viscosidad cP	Porcentaje de reducción de viscosidad
Ejemplo comparativo E	--	956.000	--
Ejemplo 10	2500	215.000	78 %

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para modificar hidrocarburos residuales pesados para reducir la viscosidad que comprende mezclar los hidrocarburos residuales pesados con un aditivo que comprende:
 - un primer componente que es una resina (amino) (alcoxilada) de (di o tri)-alquilfenol-aldehído; y
 - un segundo componente que es un agente sinérgico que es una imidazolina que se prepara utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1 donde la resina (amino) (alcoxilada) de (di o tri)-alquilfenol-aldehído se prepara mediante la condensación catalizada básica o ácida de un alquilfenol con un aldehído.
3. El proceso de la reivindicación 2 en donde los grupos alquilo del alquilfenol son lineales o ramificados y contienen de 3 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono.
- 15 4. El proceso de la reivindicación 2 en donde el aditivo comprende una resina (alcoxilada) de alquilfenol-formaldehído con un peso molecular (Mn) de 1000 a 50.000, preferiblemente de 1000 a 10.000.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 2 en donde la resina (amino) (alcoxilada) de (di o tri)-alquilfenol-aldehído es una resina alquilfenol-formaldehído que se oxialquila poniendo en contacto la resina alquilfenol-formaldehído con un epóxido.
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde el epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y combinaciones de los mismos.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 5 en donde la relación molar de epóxido a grupos OH en la resina es de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 8, más preferiblemente de 3 a 7.
- 30 8. El proceso de la reivindicación 2 en donde el alquilfenol se prepara utilizando componentes seleccionados del grupo que consiste en fenol, cresol, resorcinol y combinaciones de los mismos.
9. El proceso de la reivindicación 2 en donde el aldehído se selecciona del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, propilaldehído y butiraldehído y combinaciones de los mismos.
- 35 10. El proceso de la reivindicación 1 en donde la imidazolina se sustituye, además, formando ésteres de alquilo, ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfato, anhídrido succínico de tetrapropenilo (TPSA), anhídrido dodecilsuccínico, amidas/ésteres ésteres de alquilfosfato, ésteres de arilfosfato a lo largo de la cadena principal.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 1 en donde el agente sinérgico es una sal de amonio cuaternario de la imidazolina, preparada utilizando una amidoamina de ácido graso de tall oil y una poliamina.
- 45 12. El proceso de la reivindicación 10, en donde el agente sinérgico es una sal de amonio cuaternario de la imidazolina que se sustituye, además, formando ésteres de alquilo, ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfato, anhídrido succínico de tetrapropenilo (TPSA), anhídrido dodecilsuccínico, ésteres de alquilfosfato de amidas/ésteres, ésteres de arilfosfato a lo largo de la cadena principal.
13. El proceso de la reivindicación 1, en donde la concentración del aditivo en hidrocarburos pesados de crudo residual es de 0,1 a 10 % en peso.
- 50 14. El proceso de la reivindicación 13, en donde la concentración del aditivo en hidrocarburos pesados de crudo residual es de 0,1 a 0,5 % en peso.
- 55 15. El proceso de la reivindicación 1, en donde los aditivos son eficaces para reducir la viscosidad del crudo residual cuando se utilizan en una concentración de 2500 ppm, reduciendo la viscosidad del crudo residual del 20 al 70 % (viscosidad, cP a 50 °C), preferiblemente en donde la reducción de la viscosidad es del 35 al 60 %, más preferiblemente en donde la reducción de la viscosidad es del 40 al 60 %.