

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 707**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10G 75/04 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 1/182 (2006.01)
C10G 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2018** **E 18177515 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 3421576**

54 Título: **Proceso antiincrustante para refinerías**

30 Prioridad:

30.06.2017 EP 17179026

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

11.08.2020

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. Box 1 Milton Hill
AbingdonOxfordshire OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**KERBY, PAUL;
MARANKI, KRZYSZTOF y
SUTKOWSKI, ANDREW**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 778 707 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 antiincrustante para refinerías

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a aditivos para reducir las incrustaciones de componentes de refinerías de hidrocarburos en bruto y a métodos que utilizan los aditivos.

Antecedentes de la invención

10 Las refinerías de petróleo incurren en significativos costos de energía adicionales, debido a las incrustaciones y las ineficiencias concomitantes resultantes causadas por las incrustaciones. Más en particular, el procesamiento térmico de petróleos crudos, mezclas y fracciones en equipos de transferencia de calor, como intercambiadores de calor, se ve obstaculizado por el depósito de asfaltenos insolubles y otros contaminantes (por ejemplo, materiales en partículas y sales) que se pueden encontrar en los petróleos crudos. Además, los asfaltenos y otros compuestos orgánicos pueden degradarse térmicamente a coque cuando se exponen a altas temperaturas de la superficie del tubo del calentador.

15 Las incrustaciones en los intercambiadores de calor que reciben corrientes de proceso del tipo de petróleo pueden ser el resultado de una serie de mecanismos, que incluyen reacciones químicas, corrosión, depósito de impurezas insolubles existentes en la corriente y depósito de materiales que se vuelven insolubles por la diferencia de temperatura (ΔT) entre la corriente del proceso y la pared del intercambiador de calor. Por ejemplo, los asfaltenos naturales pueden precipitar desde la corriente del proceso del petróleo crudo, degradarse térmicamente para formar un coque y adherirse a las superficies calientes. Además, la alta ΔT encontrada en las operaciones de transferencia
20 de calor produce temperaturas elevadas en la superficie o la piel cuando la corriente del proceso se introduce en las superficies del tubo del calentador, lo que contribuye a la precipitación de materiales en partículas insolubles. Otra causa común de incrustación es atribuible a la presencia de sales, partículas e impurezas (por ejemplo, contaminantes inorgánicos) que se encuentran en la corriente de petróleo crudo. Por ejemplo, se ha descubierto que el óxido/sulfuro de hierro, el carbonato de calcio, la sílice, el cloruro de sodio y el cloruro de calcio se unen
25 directamente a la superficie de una varilla del calentador con incrustaciones y en todo el depósito de coque. Estos sólidos promueven y/o permiten incrustaciones adicionales de petróleos crudos.

La acumulación de depósitos insolubles en los equipos de transferencia de calor crea un efecto aislante no deseado y perjudica la eficiencia de la transferencia de calor. Las incrustaciones también reducen el área de la sección transversal del equipo del proceso, lo que disminuye los caudales y los diferenciales de presión deseados, con lo que la operación es menos que óptima. Para subsanar estas desventajas, por lo general, el equipo de transferencia de calor se desconecta y se limpia por medios mecánicos o químicos, lo que cual redundando en pérdidas del tiempo de producción.
30

Por consiguiente, existe la necesidad de reducir la precipitación/adherencia de materiales en partículas y asfaltenos de la superficie caliente para evitar incrustaciones, y antes de que los asfaltenos se degraden térmicamente o se coquicen. Esto mejorará el rendimiento del equipo de transferencia de calor, disminuirá o eliminará las interrupciones productivas programadas para las tareas de mitigación de incrustaciones y recortará los costos de energía asociados con la actividad de procesamiento.
35

La técnica describe el agregado de aditivos derivados del ácido polialquil succínico, a saber, succinimidias, para reducir las incrustaciones. Véanse, por ejemplo, los documentos de patente US-A-5.368.777 y WO-A-2011/014215. Sin embargo, existe la necesidad de mejorar aún más el desempeño antiincrustaciones.
40

Además, el documento de patente internacional WO-2014/123736-A2 describe composiciones antiincrustantes y métodos para inhibir las incrustaciones en las partes estructurales de un sistema expuesto a una corriente de hidrocarburos fluidos o petroquímicos, donde las composiciones antiincrustantes pueden comprender al menos un dispersante de éster de anhídrido de polialquileño y un fenato de alquilfosfato.
45

Compendio de la invención

La invención brinda mejoras en el desempeño antiincrustante.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un método para reducir las incrustaciones en un proceso de refinación de hidrocarburos, que comprende proporcionar un hidrocarburo en bruto para un proceso de refinación; y añadirle al hidrocarburo una combinación de aditivos, que comprende lo siguiente:

50 (A) un anhídrido o ácido carboxílico sustituido con polialqueno y

(B) un detergente sobrebasificado de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico, disperso en diluyente,

en donde la relación masa:masa de (A) a (B) se ubica en el intervalo de 10:1 a 1:10, como por ejemplo, de 3:1 a 1:3, y la tasa de tratamiento de la combinación de aditivos se ubica en el intervalo de 5 a 1000 ppm en masa.

En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de la combinación de aditivos como se define en el primer aspecto de la invención en un hidrocarburo en bruto, para reducir las incrustaciones durante el uso del hidrocarburo en bruto en un proceso de refinación de hidrocarburos.

Descripción detallada de la invención

5 Definiciones

Las siguientes definiciones se brindan con fines ilustrativos y no limitativos.

“Incrustaciones”, por lo general, se refiere a la acumulación de materiales no deseados en las superficies de los equipos de procesamiento o similares.

10 La frase “incrustaciones inducidas por materiales en partículas” suele referirse a las incrustaciones ocasionadas principalmente por la presencia de cantidades variables de partículas orgánicas o inorgánicas. Los materiales en partículas orgánicas (tales como asfaltenos precipitados y materiales en partículas de coque) incluyen, entre otros, materia insoluble precipitada de la solución, al producirse cambios en las condiciones del proceso (por ejemplo, temperatura, presión o concentración) o un cambio en la composición de la corriente de alimentación (por ejemplo, debido a la aparición de una reacción química). Los materiales en partículas inorgánicas incluyen, entre otros, sílice, 15 óxido de hierro, sulfuro de hierro, óxidos de metales alcalinotérreos, cloruro de sodio, cloruro de calcio y otras sales inorgánicas. Una fuente importante de estos materiales en partículas resulta de la eliminación incompleta de sólidos durante la desalación y/u otros procesos de eliminación de materiales en partículas. Los sólidos promueven las incrustaciones de petróleos crudos y mezclas debido a efectos físicos, al modificar el área de superficie del equipo de transferencia de calor, permitiendo tiempos de retención más largos a las temperaturas de la pared y causando la 20 formación de coque a partir de asfaltenos y/o petróleo/s crudo/s.

“Alquilo” se refiere a un grupo hidrocarburo monovalente, que no contiene enlaces dobles ni triples y que está dispuesto en una cadena ramificada o lineal.

“Alquilenilo” se refiere a un grupo hidrocarburo divalente que no contiene enlaces dobles ni triples y que está dispuesto en una cadena ramificada o lineal.

25 “Alquenilo” se refiere a un grupo hidrocarburo monovalente que contiene uno o más enlaces dobles y que está dispuesto en una cadena ramificada o lineal.

“PIB” se refiere a poliisobutileno e incluye tanto el poliisobutileno normal o “convencional” como el poliisobutileno altamente reactivo (HRPIB, *highly reactive polyisobutylene*).

30 La referencia a un grupo que es un polímero particular (por ejemplo, polipropileno, poli(etilen-copropileno) o PIB) abarca polímeros que contienen principalmente el monómero respectivo, junto con cantidades insignificantes de otras sustituciones y/o interrupciones a lo largo de la cadena del polímero. En otras palabras, la referencia a un grupo que es un grupo de polipropileno no requiere que el grupo consista en monómeros de propileno al 100 %, sin ningún grupo de enlace, sustituciones, impurezas u otros sustituyentes (por ejemplo, sustituyentes alquilenilo o alquenileno). Dichas impurezas u otros sustituyentes pueden estar presentes en cantidades relativamente menores, 35 siempre que no afecten el rendimiento industrial del aditivo, en comparación con el mismo aditivo que contiene el sustituyente polimérico respectivo con una pureza del 100 %.

Un grupo “hidrocarbilo” se refiere a cualquier radical univalente que deriva de un hidrocarburo, que incluye grupos alquilo, arilo y cicloalquilo univalentes.

40 El “componente de refinación de hidrocarburos en bruto” suele referirse a un aparato o instrumental de un proceso para refinar hidrocarburos en bruto, tal como un proceso de refinación de petróleo, que es, o puede ser, susceptible de ensuciarse con incrustaciones. Los componentes de refinación de hidrocarburos en bruto incluyen, entre otros, componentes de transferencia de calor como un intercambiador de calor, un horno, un precalentador de crudo, un precalentador del coquizador o cualquier otro calentador, un fondo de lechada de FCC [*Fluid Catalytic Cracking* craqueo catalítico fluido], un intercambiador/una torre de desbutanizador, otros intercambiadores de materiales de 45 alimentación/efluentes y precalentadores de aire del horno en instalaciones de refinación, componentes de compresores de llamarada en instalaciones de refinación y tubos de craqueadores/reformadores de vapor en instalaciones petroquímicas. Los componentes de refinación de hidrocarburos en bruto también pueden incluir otros instrumentos en los que puede tener lugar la transferencia de calor, tales como una columna de fraccionamiento o destilación, un depurador, un reactor, un tanque con camisa de líquido, un calentador tubular, un coquizador y un 50 reductor de viscosidad. Se entiende que los “componentes de refinación de hidrocarburos en bruto”, como se usan en este documento, abarcan tubos, cañerías, deflectores y otros mecanismos de transporte de procesos que son internos respecto de cualquiera de los componentes de refinación de hidrocarburos en bruto mencionados con anterioridad o que constituyen al menos parcialmente cualquiera de ellos y/o están en comunicación fluida directa con los mismos.

55 En general, se logra una reducción (o “disminución”) en las incrustaciones inducidas por materiales en partículas

cuando se reduce la capacidad que tienen los materiales en partículas de adherirse a las superficies calientes de los equipos, mitigando así su impacto en la promoción de las incrustaciones de petróleo/s crudo/s, mezclas y otras corrientes del proceso de refinería.

5 En la presente memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones —si se las usa y cuando se usan— tienen los significados que se atribuyen a continuación:

“Principios activos” o “(a.i., *active ingredient*)” se refiere a material aditivo que no es diluyente ni disolvente.

10 “Que comprende” o cualquier frase afín especifica la presencia de características, pasos o números enteros o componentes establecidos, pero no impide la presencia o adición de una o más características, pasos, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones “consiste en” o “consiste esencialmente en” o frases de un tenor similar pueden incluirse dentro de “comprende” o afines, en donde “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características de la composición a la que se aplica.

“Cantidad principal” significa 50 % en masa o más, con preferencia 60 % en masa o más, con mayor preferencia 70 % en masa o más, incluso con mayor preferencia, 80 % en masa o más, de una composición.

15 “Cantidad menor” significa menos del 50 % en masa, con preferencia menos del 40 % en masa, con mayor preferencia, menos del 30 % en masa, e incluso con mayor preferencia, menos del 20 % en masa, de una composición.

“TBN” [*total base number*] significa el número base total medido según la ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva, si se usa y cuando se use:

20 “Contenido de calcio” es el medido por la ASTM 4951.

“Contenido de fósforo” es el medido por la ASTM D5185.

“Contenido de cenizas sulfatadas” es el medido por la ASTM D874.

“Contenido de azufre” es el medido por la ASTM D2622.

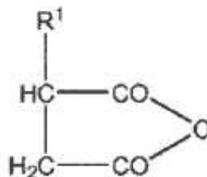
“KV100” significa viscosidad cinemática a 100 °C, medida por la ASTM D445.

25 Además, se entenderá que varios componentes utilizados —esenciales, así como también, óptimos y habituales— pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso. Por otra parte, se entiende que cualquier cantidad, intervalo y límites de relación superiores e inferiores establecidos en el presente documento pueden combinarse de un modo independiente.

Anhídrido o ácido carboxílico sustituido con polialqueno (A)

30 (A) puede ser mono o policarboxílico, preferiblemente, es dicarboxílico. El grupo polialqueno tiene, con preferencia, de 8 a 400, tal como de 8 a 100, átomos de carbono.

Las fórmulas generales de los anhídridos ejemplares dentro de (A) se pueden representar de la siguiente manera:



en la que R¹ representa un grupo polialqueno lineal o ramificado C₈ a C₁₀₀.

35 El resto polialqueno puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 3000, con preferencia, de 350 a 950.

40 Los hidrocarburos o polímeros adecuados empleados en la formación de los anhídridos usados en la presente invención para generar los restos de polialqueno incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de bajo peso molecular. Una familia de tales polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa-olefina C₃ a C₂₈ que tiene la fórmula H₂C = CHR¹, en la que R¹ es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada, que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en el que el polímero contiene insaturación carbono a carbono, con preferencia, un alto grado de insaturación terminal de etenilideno. Con preferencia, tales polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en donde R¹ es alquilo de 1 a 18, con mayor preferencia de 1 a 8, y con mayor preferencia aún, de 1 a 2 átomos de carbono. Por lo tanto, los monómeros

y comonómeros alfa-olefínicos útiles incluyen, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, deceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1 y sus mezclas (por ejemplo, mezclas de propileno y buteno-1). Ejemplos de tales polímeros son los homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1 y copolímeros de propileno-buteno, en los que el polímero contiene al menos algo de insaturación terminal y/o interna. Los polímeros preferidos son copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros pueden contener una cantidad menor, por ejemplo, 0,5 a 5 % en mol, de un comonómero diolefínico no conjugado C₄ a C₁₈. Sin embargo, se prefiere que los polímeros comprendan solo homopolímeros de alfa-olefina, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefina e interpolímeros de comonómeros de etileno y alfa-olefina. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados, con preferencia, se ubica en el intervalo de 0 a 80, con mayor preferencia, de 0 a 60 %. Cuando se emplean propileno y/o buteno-1 como comonómero/s con etileno, el contenido de etileno de tales copolímeros varía, con mayor preferencia, entre 15 y 50 %, aunque puede haber contenidos de etileno mayores o menores.

Estos polímeros pueden prepararse polimerizando un monómero de alfa-olefina, o mezclas de monómeros de alfa-olefina, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfa-olefina C₃ a C₂₈, en presencia de un sistema catalítico, que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto metálico de transición de ciclopentadienilo) y un compuesto de alumoxano. Usando este proceso, se puede proporcionar un polímero en el que el 95 % o más de las cadenas poliméricas posean una insaturación terminal de tipo etenilideno. El porcentaje de cadenas poliméricas que exhiben insaturación terminal de etenilideno puede determinarse mediante análisis espectroscópico FTIR [*Fourier-transform infrared spectroscopy*, espectrofotómetro de transformada de Fourier], titulación o C¹³ RMN. Los interpolímeros de este último tipo pueden caracterizarse por la fórmula POLI-C(R¹)=CH₂, en la que R¹ es C₁ a C₂₆, con preferencia, C₁ a C₁₈, con mayor preferencia, C₁ a C₈ y, por excelencia, C₁ a C₂, alquilo (por ejemplo, metilo o etilo) y en donde POLI representa la cadena polimérica. La longitud de cadena del grupo alquilo R¹ variará dependiendo del o de los comonómeros seleccionados para usar en la polimerización. Una cantidad menor de las cadenas poliméricas puede contener etenilo terminal, es decir, vinilo, insaturación, es decir, POLI-CH=CH₂, y una porción de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, por ejemplo, POLI-CH=CH(R¹), en donde R¹ es tal como se definió con anterioridad. Estos interpolímeros terminalmente insaturados pueden prepararse mediante química de metaloceno conocida y también pueden prepararse como se describe en los documentos de patentes de los Estados Unidos números 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

Otra clase útil de polímeros es la de los polímeros preparados por polimerización catiónica de isobuteno y estireno. Los polímeros comunes de esta clase incluyen poliisobutenos obtenidos por polimerización de una corriente de refinería C₄ que tiene un contenido de buteno de 35 a 75 % en masa, y un contenido de isobuteno de 30 a 60 % en masa, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, como el tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Una fuente preferida de monómero para fabricar poli-n-butenos son las corrientes de alimentación de petróleo como Rafinado II. Estas materias primas de alimentación se describen en la técnica, como, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 4.952.739. El poliisobutileno es la cadena principal de gran preferencia, porque se la obtiene fácilmente por polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (por ejemplo, usando catalizadores AlCl₃ o BF₃). Tales poliisobutilenos generalmente contienen insaturación residual en cantidades de un doble enlace etilénico por cadena polimérica, ubicado a lo largo de la cadena. Una realización preferida utiliza poliisobutileno preparado a partir de una corriente de isobutileno puro o una corriente Rafinado I para preparar polímeros de isobutileno reactivos con olefinas de vinilideno terminales. Con preferencia, estos polímeros, denominados poliisobutileno altamente reactivo (HR-PIB, *highly reactive polyisobutylene*), tienen un contenido de vinilideno terminal de al menos 65, por ejemplo, del 70, con mayor preferencia, de al menos 80, por excelencia, de al menos 85 %. La preparación de tales polímeros se describe, por ejemplo, en el documento de patente de Estados Unidos n.º 4.152.499. El HR-PIB es conocido y se lo comercializa con las marcas Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que pueden emplearse se basan, por lo general, en una cadena de hidrocarburos de 400 a 3000. Los métodos para fabricar poliisobutileno son conocidos. El poliisobutileno puede funcionalizarse mediante halogenación (por ejemplo, cloración), la reacción térmica "eno", o mediante injerto de radicales libres usando un catalizador (por ejemplo, peróxido), como se describe a continuación.

La cadena principal de hidrocarburos o polímeros puede funcionalizarse con restos productores de anhídrido carboxílico selectivamente, en sitios de insaturación de carbono a carbono en las cadenas de polímeros o hidrocarburos o aleatoriamente, a lo largo de cadenas usando cualquiera de los tres procesos mencionados con anterioridad o combinaciones de los mismos, en cualquier secuencia.

Los procesos para hacer reaccionar hidrocarburos poliméricos con anhídridos carboxílicos insaturados y la preparación de derivados a partir de tales compuestos se describen en las patentes estadounidenses números 3.087.936; 3.172.892; 3.215.707; 3.231.587; 3.272.746; 3.275.554; 3.381.022; 3.442.808; 3.565.804; 3.912.764; 4.110.349; 4.234.435; 5.777.025; 5.891.953; así como los documentos de patente EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o hidrocarburo puede funcionalizarse, con restos de anhídrido de ácido carboxílico, haciendo reaccionar el polímero o hidrocarburo en condiciones que dan como resultado la adición de restos o agentes funcionales, es decir, anhídrido ácido, en las cadenas de polímeros o hidrocarburos, principalmente en sitios de insaturación de carbono a carbono (también conocida como insaturación etilénica u olefínica), usando el proceso

de funcionalización asistida por halógeno (por ejemplo, cloración) o la reacción térmica “eno”.

La funcionalización selectiva se puede lograr por ejemplo, por halogenación, cloración o bromación del polímero de α -olefina insaturado al 1 a 8, con preferencia, al 3 a 7 % en masa de cloro o bromo, en función del peso del polímero o hidrocarburo, haciendo pasar el cloro o bromo a través del polímero, a una temperatura de 60 a 250 °C, con preferencia de 110 a 160 °C, por ejemplo, de 120 a 140 °C, durante 0,5 a 10, con preferencia, 1 a 7 horas. El polímero o hidrocarburo halogenado (en lo sucesivo, la cadena principal) se hace reaccionar con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de agregar el número requerido de restos funcionales a la cadena principal, por ejemplo, reactivo carboxílico monoinsaturado, a 100 a 250 °C, generalmente 180 a 235 °C, durante 0,5 a 10, por ejemplo, 3 a 8 horas, de modo que el producto obtenido contenga el número deseado de moles del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol de las cadenas principales halogenadas. De un modo alternativo, la cadena principal y el reactivo carboxílico monoinsaturado se mezclan y calientan mientras se agrega cloro al material caliente.

Si bien la cloración normalmente ayuda a aumentar la reactividad de los polímeros olefínicos de partida con el reactivo de funcionalización monoinsaturado, no es necesario con algunos de los polímeros o hidrocarburos contemplados para su uso en la presente invención, en particular aquellos polímeros o hidrocarburos preferidos que poseen un alto contenido de enlace terminal y reactividad. Con preferencia, por lo tanto, la estructura principal y el reactivo de funcionalidad monoinsaturada, (reactivo carboxílico) se ponen en contacto a temperatura elevada, para lograr que tenga lugar una reacción térmica “eno” inicial. Las reacciones “eno” son conocidas.

La cadena principal de hidrocarburos o polímeros puede funcionalizarse mediante la unión aleatoria de restos funcionales, a lo largo de las cadenas poliméricas mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, el polímero, en solución o en forma sólida, puede injertarse con el reactivo carboxílico monoinsaturado, como se describió con anterioridad, en presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se realiza en solución, el injerto tiene lugar a una temperatura elevada, en el intervalo de 100 a 260 °C, con preferencia, de 120 a 240 °C. Preferiblemente, el injerto iniciado por radicales libres se llevaría a cabo en una solución de aceite lubricante mineral que contenga, por ejemplo, 1 a 50, con preferencia, 5 a 30, % en masa del polímero, sobre la base de la solución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radicales libres que pueden usarse son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azo, con preferencia, aquellos que tienen un punto de ebullición mayor de 100 °C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperaturas del injerto, para proporcionar radicales libres. Representativos de estos iniciadores de radicales libres resultan el azobutironitrilo, el 2,5-dimetilhex-3-eno-2, el peróxido de 5-bis-terc-butilo y el peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, suele estar en una cantidad de entre 0,005 y 1 % en peso, sobre la base del peso de la solución de la mezcla de reacción. Por lo general, el material reactivo carboxílico monoinsaturado mencionado con anterioridad y el iniciador de radicales libres se usan en un intervalo de relación en peso de 1,0:1 a 30:1, con preferencia, de 3:1 a 6:1. El injerto se lleva a cabo, con preferencia, en una atmósfera inerte, tal como bajo atmósfera de nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener restos de ácido carboxílico (o derivado) unidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas de polímero, entendiéndose que algunas de las cadenas de polímero permanecen sin injertar. El injerto de radicales libres descrito con anterioridad se puede usar para los otros polímeros e hidrocarburos empleados en la presente invención.

Los reactivos monoinsaturados preferidos que se usan para funcionalizar la cadena principal comprenden material de ácido mono y dicarboxílico, es decir, ácido o material derivado de ácido, que incluye: (i) ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} monoinsaturado, en el que (a) los grupos carboxilo son vicinilo, (es decir, ubicados en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno de los átomos de carbono adyacentes, con preferencia ambos, son parte de la monoinsaturación; (ii) derivados de (i), tales como anhídridos o mono o diésteres derivados de alcohol C_1 a C_5 de (i); (iii) ácido monocarboxílico C_3 a C_{10} monoinsaturado, en el que el doble enlace carbono-carbono está conjugado con el grupo carboxi, es decir, de la estructura $-C=C-CO-$; y (iv) derivados de (iii), tales como mono o diésteres de (iii) derivados de alcohol C_1 a C_5 . También se pueden usar mezclas de los materiales carboxílicos monoinsaturados (i) - (iv). Al reaccionar con la cadena principal, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se satura. Así, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en anhídrido succínico sustituido en la cadena principal, y el ácido acrílico se convierte en ácido propiónico sustituido en la cadena principal. Los ejemplos de tales reactivos carboxílicos monoinsaturados son ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico y ésteres de ácido de alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C_1 a C_4) de lo anterior, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo.

Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reactivo carboxílico monoinsaturado, con preferencia, anhídrido maleico, suele usarse en una cantidad que varía desde la cantidad equimolar hasta 100, con preferencia, de 5 a 50 % en masa en exceso, sobre la base de los moles de polímero o hidrocarburo. El exceso de reactivo carboxílico monoinsaturado que no ha reaccionado se puede eliminar del producto dispersante final, por ejemplo, mediante extracción, por lo general, al vacío, si es necesario.

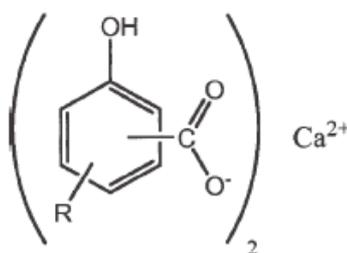
Detergente metálico sobrebasificado (B)

Un detergente metálico es un aditivo basado en los llamados “jabones” metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a veces denominados tensioactivos. Generalmente comprenden una cabeza polar

5 con una larga cola hidrofóbica. Los detergentes metálicos sobrebasificados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como la capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato), pueden proporcionarse incluyendo grandes cantidades de base metálica, haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, como un óxido o hidróxido, con un gas ácido como el dióxido de carbono. Los ejemplos de detergentes incluyen salicilatos metálicos, fenatos y salicilatos y combinaciones de los mismos.

En la presente invención, los detergentes metálicos sobrebasificados (B) son, con preferencia, detergentes metálicos sobrebasificados de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo, con mayor preferencia, salicilato sustituido con hidrocarbilo. El metal puede ser un metal alcalino (por ejemplo, Li, Na, K) o un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Mg, Ca).

10 “Hidrocarbilo” significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, es decir, átomos distintos de carbono e hidrógeno, siempre que no alteren esencialmente la naturaleza y las características de los hidrocarburos del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar al alquilo y al alqueno. Un hidroxibenzoato sobrebasificado sustituido con hidrocarbilo metálico preferido es un salicilato sustituido con alquilo de calcio y tiene la estructura que se muestra a continuación:



15 en la cual R es un grupo alquilo lineal. Puede haber más de un grupo R unido al anillo de benceno. El grupo COO⁻ puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

20 Los ácidos salicílicos suelen prepararse por carboxilación, por el proceso de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso se obtendrán en general (normalmente en un diluyente) en una mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos salicílicos pueden ser sulfurados o no sulfurados, y pueden estar modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procesos para la sulfuración de un ácido alquil salicílico son de amplio conocimiento para los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en el documento de patente estadounidense US 2007/0027057.

25 Los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, con preferencia, de 9 a 30, en especial, de 14 a 24, átomos de carbono.

30 El término “sobrebasificado” se usa en general para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor que uno. La frase “de bajo contenido de base” se utiliza para describir detergentes metálicos en los que la relación equivalente de resto metálico a resto ácido es mayor que 1 y hasta 2 aproximadamente.

35 Por “sal cálcica sobrebasificada de tensioactivo” debe interpretarse un detergente sobrebasificado en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Puede haber pequeñas cantidades de otros cationes presentes en la sal metálica insoluble en aceite, pero por lo general al menos 80, más en general al menos 90, por ejemplo, al menos 95 % molar de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite, son iones calcio. Se pueden obtener cationes distintos al calcio, por ejemplo, a partir del uso en la fabricación del detergente sobrebasificado de una sal tensioactiva en la que el catión sea un metal distinto del calcio. Con preferencia, la sal metálica del tensioactivo también es calcio.

40 Los detergentes metálicos sobrebasificados carbonados suelen comprender nanomateriales en partículas amorfas. Además, la técnica describe materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en forma de calcita cristalina y vaterita.

45 La basicidad de los detergentes puede expresarse como un número base total (TBN), a veces denominado número base (BN, *base number*). Un número base total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrebasificado. El TBN puede medirse utilizando la norma ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN de menos de 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150) o un TBN alto (es decir, un TBN de más de 150, como 150-500). La basicidad también puede expresarse como índice de basicidad (BI, *basicity index*), que es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado.

Composiciones para reducir las incrustaciones

Los aditivos de esta invención pueden usarse en composiciones que evitan las incrustaciones; las composiciones pueden contener además un solubilizante de aceite hidrofóbico y/o un dispersante para el o los aditivos. Tales solubilizantes pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos y/o solubilizantes de ácido carboxílico.

- 5 Las composiciones pueden incluir, además, por ejemplo, mejoradores del índice de viscosidad, antiespumantes, agentes antidesgaste, demulsificantes, antioxidantes y otros inhibidores de corrosión.

Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, aunque no de manera taxativa.

Componentes

- 10 Se usaron los siguientes componentes aditivos y aceite.

Componente (A)

Un componente que comprende 80 % de anhídrido succínico de poliisobuteno ("PIBSA", *polyisobutene succinic anhydride*) derivado de un poliisobuteno, que tiene un peso molecular promedio en número de 950 y 20 % de diluyente en forma de SN150, un aceite del grupo I.

- 15 Componente (B)

Un detergente sobrebásificado de salicilato de calcio, que tiene un índice de basicidad de 8.

Fueloil crudo

Una mezcla de Basra pesado (DIES1604959), Enbridge (DIES1603291) y Cimarex (DIES1506105) en los siguientes porcentajes: 40, 10 y 50 %, respectivamente.

- 20 Ensayos

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando muestras de 150 ml de la mezcla de fueloil que no contenía aditivos (como control) y que contenía ya sea 1000 o 500 ppm en masa de uno o más de los componentes aditivos indicados en la tabla de resultados presentada a continuación, añadidos a la mezcla como material reductor. Como comparación con la técnica anterior, se realizó un ensayo con un aditivo de succinimida, que comprendía el producto de reacción de un PIBSA (1000 MW) y tetraetilenpentamina (42 % del ai y número de base 44 en KOH/g (mencionado en la tabla de resultados) presentada a continuación como PIBSAPAM).

- 25

Los ensayos utilizaron el ensayo de plataforma 5 Rod JFTOT [*Jet Fuel Thermal Oxidation Test*, ensayo de oxidación térmica de combustible a chorro] de 5 varillas, que tiene como objetivo simular el desempeño antiincrustaciones de la refinería. El 5 Rod JFTOT es un instrumento que tiene cinco secciones de ensayo, las cuales se calientan en serie, de manera independiente. Cada sección de ensayo comprende una varilla de acero calentada resistivamente por medios eléctricos, encerrada en una cubierta de acero exterior, que está aislada eléctricamente de la varilla. La muestra de combustible de ensayo fluye en la cavidad entre la varilla y la camisa. La temperatura de la varilla se controla en el punto central de la misma y se mantiene constante durante todo el ensayo.

- 30

A medida que el combustible fluye sobre la varilla caliente, absorbe el calor de esta; se registra la temperatura del combustible que sale de la sección de ensayo.

- 35

Si se acumulan depósitos en la superficie de la varilla, estos reducen la eficiencia de transferencia de calor desde la varilla hasta el combustible, dando lugar a una reducción en la temperatura del combustible que sale de la sección de ensayo.

Se calcula la diferencia en la temperatura de salida del combustible entre el inicio y el final del ensayo y se suma para las cinco varillas. Un número mayor indica una mayor diferencia de temperatura y, por lo tanto, que el nivel de incrustaciones es importante.

- 40

Los ensayos se llevaron a cabo durante seis horas, con las siguientes temperaturas de varillas: 125, 195, 235, 275 y 315 °C, respectivamente; y durante cinco horas, con las siguientes temperaturas de varillas: 120, 160, 200, 240 y 280 °C, respectivamente.

- 45

Resultados

Aditivos (tasa de tratamiento; ppm)	Ensayo de 5 horas	Ensayo de 6 horas
Ninguno	-76	-95
(A) (500)	-56	-102
(A) + (B) (1000; 1:1)	-10	-10
(B) (500)	-35	-38
(B) (1000)	-21	-18
(A) (1000)	-44	-95
PIBSAPAM (1000)		-65

5 Los resultados muestran que, en ambos ensayos, la combinación de aditivos de la invención ((A) + (B)) a 1000 ppm y en una relación de 1:1) dio los mejores resultados antiincrustantes, y que (A) y (B) operan sinérgicamente. También muestran que la combinación de aditivos de la invención dio mejores resultados que PIBSAPAM.

Ensayos comparativos

10 Para demostrar un sorprendente efecto técnico para las combinaciones de aditivos de la invención en comparación con las combinaciones de aditivos representativas del documento de patente internacional WO-2014/123736-A2 ("736"), se llevó a cabo el ensayo de 5 horas descrito con anterioridad utilizando las siguientes combinaciones de aditivos:

Invención: (A) PIBSA, igual que antes.

(B) un salicilato de calcio sobrebasificado, que tenía un TBN de 217-233, un contenido de metal de 7,9-8,1 % en masa, y un a.i. del 70 %

15 Comparación: (A) un PIBSA-pentaeritritol (peso molecular 2000-3000) correspondiente a la realización preferida descrita en el párrafo [0029] del documento de patente '736.

(B) un fenato de calcio sobrebasificado, que tenía un TBN de 250-265, un contenido de metal de 9,2-9,8 % en masa y un a.i. del 57 %.

En ambos casos, las combinaciones de aditivos se usaron en relaciones de (A) :(B) de 3:1 y a una tasa de tratamiento de 500 ppm.

20 Los resultados fueron los siguientes:

Control (0 ppm de aditivos): -62

Invención: -8

Comparación: -20

25 Estos resultados muestran que con la invención se lograron resultados antiincrustantes sorprendentemente mejores que la comparación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir las incrustaciones en un proceso de refinación de hidrocarburos, que comprende proporcionar un hidrocarburo en bruto para un proceso de refinación; y añadirle al hidrocarburo una combinación de aditivos que comprende lo siguiente:
- 5 (A) un anhídrido o ácido carboxílico sustituido con polialqueno y
- (B) un detergente sobrebásificado de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico dispersado en diluyente,
- donde la relación masa:masa de (A) a (B) se ubica en el intervalo de 10:1 a 1:10 y la tasa de tratamiento de la combinación de aditivos se ubica en el intervalo de 5 a 1000 ppm en masa.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en donde la relación masa:masa de (A) a (B) se ubica en el intervalo de 3:1 a 1:3.
3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde, en (A), el sustituyente de polialqueno tiene de 8 a 400, con preferencia, de 12 a 100, con mayor preferencia, de 16 a 64, átomos de carbono.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en (A), el sustituyente de polialqueno tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 1000, con preferencia, de 500 a 1000.
- 15 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde (A) es un anhídrido de ácido succínico.
6. El método según la reivindicación 5, en donde (A) es un anhídrido de ácido poliisobuten-succínico.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde, en (B), el metal es calcio.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, en (B), el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo es un salicilato.
- 20 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde, en (B), el grupo hidrocarbilo tiene de 8 a 400, con preferencia, de 12 a 100, con mayor preferencia, de 16 a 64, átomos de carbono.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, en (B), el detergente tiene un TBN que varía en el intervalo de 150 a 500.
- 25 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las incrustaciones son incrustaciones inducidas por materiales en partículas.
12. El uso de una combinación de aditivos en un hidrocarburo en bruto para reducir las incrustaciones durante el uso del hidrocarburo en bruto en un proceso de refinación de hidrocarburos, en donde la combinación de aditivos comprende: (A) un anhídrido o ácido carboxílico sustituido con polialqueno, y (B) un detergente sobrebásificado de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico, dispersado en diluyente, en donde la relación masa:masa de (A) a (B) se ubica en el intervalo de 10:1 a 1:10 y la tasa de tratamiento de la combinación de aditivos se ubica en el intervalo de 5 a 1000 ppm en masa.
- 30