

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 560**

51 Int. Cl.:

C09K 8/035 (2006.01)

C10G 29/22 (2006.01)

C10G 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2014 PCT/US2014/017037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO14130503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2014 E 14754277 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2958973**

54 Título: **Método para tratar fluidos contaminados con sulfuro de hidrógeno utilizando octoato de zinc de baja viscosidad**

30 Prioridad:

19.02.2013 US 201361766512 P

18.02.2014 US 201414183109

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

17.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANDU, CORINA, L.;
BAO, YUN;
WEERS, JERRY, J.;
POLAND, ROSS;
LEUNG, PHILIP, L.;
ZHANG, LEI y
SCHIELD, JOHN, A.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 812 560 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 tratar fluidos contaminados con sulfuro de hidrógeno utilizando octoato de zinc de baja viscosidad

5 Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a métodos de eliminación de sulfuro de hidrógeno. La presente invención se refiere especialmente a métodos de eliminación de sulfuro de hidrógeno utilizando octoato de cinc.

2. Antecedentes de la técnica anterior

15 La presencia de especies de azufre en los fluidos de hidrocarburos y las corrientes acuosas no es deseable por diversas razones. Los yacimientos subterráneos que se desarrollan actualmente tienen cantidades mayores de especies de azufre dentro de las corrientes de hidrocarburos producidas (petróleo y gas). El sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos son gases tóxicos que pesan más que el aire y que son muy corrosivos para la maquinaria utilizada en pozos y en superficie.

20 Durante la combustión, las corrientes de hidrocarburos ricas en azufre también producen una fuerte contaminación ambiental. Cuando las corrientes ricas en azufre entran en contacto con metales, las especies de azufre provocan fragilidad en los aceros al carbono y agrietamiento de tensión por corrosión en materiales más altamente aleados. Además, el sulfuro de hidrógeno en diversas corrientes de hidrocarburos o acuosas supone un peligro para la seguridad y un peligro de corrosión.

25 El octoato de cinc es un eliminador de sulfuro de hidrógeno eficaz. Cuando este compuesto se prepara con una relación de cinc a ácido octanoico de 1:2, tiene una viscosidad muy alta. Sería deseable en la técnica preparar los eliminadores de sulfuro de hidrógeno de octoato de cinc de manera que tengan una viscosidad relativamente baja.

30 En US 2009/0170983 se describe una composición que comprende octilato de cinc. En EP 0434335-A se describe una composición que comprende 2-etilhexanoato de cinc. En EP 0421683-A se describe un método de reducción de H₂S en asfalto. En US-6.599.472 se describen eliminadores solubles en aceite para sulfuros y mercaptanos. En EP 0121377-A se describe un proceso para disminuir la emisión de H₂S en mezclas de betún/azufre. En US 2005/145137 se describe un procedimiento de preparación de composición de betún con una emisión reducida de sulfuro de hidrógeno. En WO 2011/100301 se describe un método de recuperación de hidrocarburos mejorada. En 35 US-3.669.765 se describe un proceso de recubrimiento de escamas metálicas. En US-6.265.515 se describe una composición antiespumante. En WO 03/010779 y WO 93/02557 se describe una composición que comprende octoato de cinc y glicol éter. En US-5.688.478 se describe un método de eliminación de sulfuros. En US-3.528.935 se describe una composición que comprende octoato de cinc y etilenglicol monometil éter.

40 Resumen de la invención

La invención es un método de tratamiento de fluidos contaminados con sulfuro de hidrógeno que comprende introducir en el fluido contaminado con sulfuro de hidrógeno un aditivo útil para la eliminación de sulfuro de hidrógeno que comprende octoato de cinc que tiene una relación molar de 1:2 de cinc a ácido octanoico, y un agente mejorador de la viscosidad 45 seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol monometil éter; etilenglicol monoetil éter; etilenglicol monopropil éter; etilenglicol monoisopropil éter; etilenglicol monobutil éter; dietilenglicol monometil éter; dietilenglicol monoetil éter; dietilenglicol mono-n-butil éter; y combinaciones de los mismos, con o sin hidrocarburos adicionales de 7 a 30 carbonos.

Descripción de las realizaciones preferidas

50 El octoato de cinc, cuando se prepara usando la relación de 1:2 para el cinc y el ácido octanoico, es neutro y tiene una viscosidad muy alta debido a reacciones de polimerización intrínsecas. A temperaturas ambiente tiene una viscosidad similar a la de un sirope muy espeso. Es muy difícil manejar dichos fluidos. Obsérvese que el término "octoato de cinc" para los fines de esta solicitud se utiliza para describir sales complejas orgánicas de cinc, el producto de reacción de 55 fuentes de cinc (tales como polvo de cinc y óxido de cinc) y, por ejemplo, ácido 2-etilhexanoico. Es el uso habitual en la industria y se emplea en la presente memoria para evitar confusiones a los expertos en la técnica.

Se ha descubierto que pequeñas cantidades de determinados glicol éteres pueden producir cambios muy pronunciados en la viscosidad del octoato de cinc. Los glicol éteres útiles con el método de la descripción son el 60 etilenglicol monometil éter; el etilenglicol monoetil éter; el etilenglicol monopropil éter; el etilenglicol monoisopropil éter; el etilenglicol monobutil éter; el dietilenglicol monometil éter; el dietilenglicol monoetil éter; el dietilenglicol mono-n-butil éter; y combinaciones de los mismos.

El octoato de cinc se puede preparar utilizando cualquier método conocido por sus expertos en la técnica de 65 fabricación de dichos compuestos. Por ejemplo, en una realización, el óxido de cinc se combina con ácido etilhexanoico en

presencia de anhídrido acético. Pueden utilizarse otros métodos donde tales métodos dan lugar a un aditivo altamente viscoso. Para los fines de esta descripción, el término viscosidad alta cuando se utiliza en relación con un eliminador de sulfuro de hidrógeno, significará que tiene una viscosidad superior a 60.000 centipoises (60 Pa.s) a 60 °F (16 °C).

5 Además, la mayoría de los ácidos carboxílicos no se encuentran disponibles como reactivos puros. Por ejemplo, el ácido etilhexanoico de algunos grados puede tener presentes otros ácidos hasta 10 %. También se pueden usar y pertenecen al ámbito de esta solicitud ácidos carboxílicos mezclados deliberadamente.

10 Los eliminadores de sulfuro de hidrógeno producidos de la presente descripción tendrán una viscosidad inferior a la especificada anteriormente como viscosidad alta. La cantidad a emplear de agente mejorador será determinada, no obstante, por el usuario final en función de un compromiso entre el coste económico del agente mejorador de la viscosidad y la capacidad del proceso en el que se vaya a emplear el eliminador. Por ejemplo, en una refinería, una unidad puede requerir una viscosidad muy baja, tal como una viscosidad inferior a 1.000 centipoises (1 Pa.s) a 60 °F (16 °C). En cambio, tal vez incluso en la unidad inmediatamente contigua a la primera unidad, el eliminador de sulfuro de hidrógeno se puede emplear a una viscosidad de 10.000 centipoises (10 Pa.s) a 60 °F (16 °C). En tal aplicación, puede ser deseable reducir la cantidad empleada del agente mejorador descrito. El experto en la técnica de refinado de hidrocarburos conocerá bien la capacidad de las unidades utilizadas para dicho refinado.

20 Los eliminadores de sulfuro de hidrógeno usados en la presente descripción son útiles en el tratamiento de hidrocarburos. Los hidrocarburos pueden ser crudo, parcialmente refinado, o totalmente refinado y pendiente de su consumo comercial. Cuando los hidrocarburos a tratar son hidrocarburos crudos, en una realización, los mismos pueden ser muy “crudos” y ser, por ejemplo, petróleo crudo o fuelóleos pesados o, incluso, asfalto. En otra realización, el hidrocarburo crudo puede ser solamente “crudo” en lo que respecta a una etapa de refinamiento posterior. Por ejemplo, en una realización, el método de la descripción puede ser una etapa de refinamiento para producir combustibles de hidrocarburos ligeros, tales como gasolina o combustible para aviación. En las refinerías, el suministro para estas unidades ya ha pasado al menos por una etapa para eliminar componentes que no resultan deseables para producir dichos combustibles. Por lo tanto, en esta realización, el suministro para esta unidad es un hidrocarburo crudo, aunque ya se ha realizado en el mismo al menos una etapa de proceso de refinamiento.

30 El aceite crudo, cuando se produce, al principio, es casi siempre un fluido multifásico. Tendrá una fase de hidrocarburo, una fase acuosa y puede incluir tanto gases como sólidos. En algunas aplicaciones del método de la descripción, los eliminadores de sulfuro de hidrógeno se pueden emplear en agua de proceso tal como la producida durante el refinado del petróleo crudo e incluso en aguas residuales que pueden estar igualmente contaminadas.

35 Además de ser útiles para mitigar la presencia de sulfuro de hidrógeno, las composiciones utilizadas en la presente invención pueden usarse además como agentes para el control de malos olores durante el manejo, transporte y almacenamiento de hidrocarburos. Otra ventaja de la invención es una reducción de las emisiones de SOx. Un sulfuro de hidrógeno depurado, o por lo menos la mayor parte de este, procede de los sistemas de recuperación en las refinerías modernas. El punto final de eliminación de dichos materiales es generalmente un oxidante térmico. Las emisiones de SOx resultantes pueden reducirse si el sulfuro de hidrógeno nunca alcanza el oxidante térmico.

Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes. Las cantidades son en partes de peso o porcentajes de peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-5 y ejemplos comparativos A y B

50 No se muestra ningún control de solamente un carboxilato de cinc, ya que es demasiado viscoso para someterlo a ensayo. La muestra 1 se prepara primero mezclando anhídrido acético, butoxietanol y ácido 2-etilhexanoico. A esta mezcla se añade entonces óxido de cinc. Después, el material resultante se calienta y se lleva a reflujo para completar la reacción y a continuación se destila para retirar el agua.

55 Las muestras 2-3 se preparan de manera similar, salvo que el alcohol se añade después de la formación del carboxilato de zinc. Nota: los mejoradores de la viscosidad pueden añadirse antes, durante o después de la reacción.

A continuación, se analiza cada mezcla para determinar la viscosidad y los resultados se muestran a continuación en la tabla 1.

60

Tabla 1

Muestra => % en peso de las composiciones	1	2	3 (Referencia)	4 (Referencia)	5 (Referencia)	A	B
---	---	---	-------------------	-------------------	-------------------	---	---

ES 2 812 560 T3

ZnO	20,75	19,27	21,18	21,18	21,19	21,35	17,82
ácido 2-etilhexanoico	73,52	68,26	74,94	74,94	74,97	75,48	63,12
Anhídrido acético	0,5	0,5	0,50	0,5	0,5	0,5	0,5
Aromatic 150		8,97				2,67	18,56
2-(2-butoxi)etanol	5,23						
2-butoxi)etanol		3,00					
Isopropanol			3,37				
Butanol				3,37			
Metanol					3,34		
Viscosidad Cp a 60 °F (16 °C)		6,6 K	16,7 K			468 K	68 K
Viscosidad Cp a 68 °F (20 °C)				12,2 K		397 K	52 K
Viscosidad Cp a 90 °F (32 °C)	18,9 K	1,8 K	3,8 K			173 K	40,6 K
Viscosidad Cp a 100 °F (38 °C)	14,8 K	1,2 K			1,8 K	142 K	32,4 K
Viscosidad Cp a 120 °F (49 °C)	10,0 K	600	1,2 K			95 K	21,1 K

Ejemplo 6

5 Se inyectó una corriente de aceite crudo con aproximadamente 2000 ppm de sulfuro de hidrógeno y a continuación se trató con la composición correspondiente al ejemplo 2 anterior. Los resultados de los ensayos se muestran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo	Tiempo después del tratamiento	Dosificación del ejemplo 2 (ppm)	H ₂ S ppm	% H ₂ S eliminado
1	4 h	0	2000	N/D
2	4 h	700	350	82,5
3	4 h	350	675	66
4	24 h	700	N/D	100
5	24 h	350	70	96

10

Ejemplo 6

15 Se inyectó una corriente de aceite crudo con aproximadamente 2000 ppm de sulfuro de hidrógeno y a continuación se trató con la composición correspondiente al ejemplo 2 anterior. Los resultados de los ensayos se muestran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo	Tiempo después del tratamiento	Dosificación del ejemplo 2 (ppm)	H ₂ S ppm	%H ₂ S eliminado
1	4 h	0	2000	N/D
2	4 h	700	350	82,5
3	4 h	350	675	66
4	24 h	700	N/D	100
5	24 h	350	70	96

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de tratamiento de fluidos contaminados con sulfuro de hidrógeno que comprende introducir en el fluido contaminado con sulfuro de hidrógeno un aditivo útil para la eliminación de sulfuro de hidrógeno que comprende octoato de zinc que tiene una relación molar 1:2 de zinc a ácido octanoico, y un mejorador de la viscosidad seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol monometil éter; etilenglicol monoetil éter; etilenglicol monopropil éter; etilenglicol monoisopropil éter; etilenglicol monobutil éter; dietilenglicol monometil éter; dietilenglicol monoetil éter; dietilenglicol mono-n-butil éter; y combinaciones de los mismos, con o sin hidrocarburos adicionales de 7 a 30 carbonos.
- 10 2. El método de la reivindicación 1 en donde el método además comprende preparar octoato de zinc utilizando polvo de cinc u óxido de cinc.
- 15 3. El método de la reivindicación 2 en donde el octoato de zinc es etilhexanoato de cinc.
4. El método de la reivindicación 3 en donde el octoato de zinc es el 2-etilhexanoato de zinc.
5. El método de la reivindicación 1 en donde el mejorador de la viscosidad es etilenglicol monobutil éter.