

**COMPOSICIONES QUÍMICAS Y MÉTODOS PARA REMEDIAR EL ÁCIDO SULFHÍDRICO Y OTROS
CONTAMINANTES EN LÍQUIDOS Y SOLUCIONES ACUOSAS BASADAS EN HIDROCARBUROS SIN
FORMACIÓN DE PRECIPITADOS O INCRUSTACIONES**

5

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente divulgación se refiere a novedosas soluciones de tratamiento y a métodos de uso de las mismas para tratar y remediar compuestos que contienen azufre, incluyendo principalmente ácido sulfhídrico (H_2S) y otros contaminantes en líquidos a base de hidrocarburos - petróleo y soluciones acuosas contaminadas, y sustancialmente sin formación de precipitados, incrustaciones o similares.

10

[0002] Con mayor particularidad, la presente divulgación se refiere a estas soluciones de tratamiento y a métodos en los cuales las soluciones de tratamiento se adicionan a los líquidos a base de hidrocarburos - petróleo o soluciones acuosas contaminadas de manera controlada y eficiente, lo cual remedia con seguridad y eficiencia los contaminantes hasta niveles aceptables, sustancialmente sin formación de precipitados, incrustaciones o similares, y sin afectar de otro modo perjudicialmente los

15 líquidos a base de hidrocarburos - petróleo o soluciones acuosas contaminadas de ninguna manera significativa.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] Los compuestos que contienen azufre, incluyendo el ácido sulfhídrico (H_2S), se han reconocido desde hace tiempo como contaminantes indeseables en líquidos a base de hidrocarburos o petróleo, tales como petróleo crudo y gas licuado de petróleo (LPG), así como en soluciones acuosas contaminadas tales como soluciones extraídas de la Tierra junto con el petróleo crudo, gas natural y similares, cuyas soluciones acuosas también pueden contener concentraciones significativas de sales y considerarse salmuera. En este documento "líquido a base de hidrocarburos" se utiliza para indicar cualquier líquido a base de hidrocarburos, incluyendo líquidos a base de petróleo. Los ejemplos de líquidos a base de hidrocarburos que pueden tratarse con las soluciones de tratamiento y métodos de tratamiento de la presente invención incluyen los que contienen moléculas de CH_4 a CH_{32} . El H_2S es un contaminante particularmente indeseable dado que es altamente tóxico, corrosivo, etc., y en general los líquidos a base de petróleo, tales como el petróleo crudo, deben contener menos de cinco ppm de H_2S con el fin de ser aceptables para refinación u otros procesos. Aunque la cantidad de H_2S en los líquidos a base de hidrocarburos puede variar de unas cuantas ppm a más de 100,000 ppm, el petróleo crudo del suelo típicamente contiene $\leq 40,000$ ppm de H_2S , y más a menudo ≤ 2000 ppm de H_2S , y por lo general será un poco ácido con un pH de aproximadamente 5 a 6. El H_2S puede presentarse en varias formas, incluyendo H_2S disuelto en un líquido, H_2S como azufre mercaptano y contenido de H_2S en vapor, pero la

20

25

30

35

mayor parte típicamente se presenta como contenido de H_2S en vapor, particularmente en mayores concentraciones, y la liberación de H_2S en vapor o forma gaseosa es particularmente tóxica y peligrosa.

[0004] En general, gran parte del H_2S en un líquido a base de hidrocarburos, tal como el

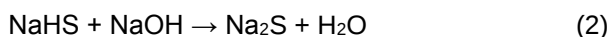
petróleo crudo, se encuentra en forma gaseosa o de vapor. El H_2S en gas tiene mucha mayor solubilidad en los líquidos a base de hidrocarburos que en el agua y, a las altas presiones en las cuales existe el petróleo crudo bajo tierra, es posible que el petróleo crudo tenga miles y decenas de miles de ppm de H_2S en el mismo. Sin embargo, cuando el petróleo crudo se lleva hasta la presión ambiental o atmosférica, gran parte del H_2S en gas en el mismo puede liberarse del petróleo crudo de acuerdo con la Ley de Henry y, por tanto, existe la necesidad de remediar el H_2S y evitar que se libere. La cantidad de H_2S soluble y gaseoso que puede encontrarse en soluciones acuosas es menor a la cantidad que puede encontrarse en líquidos a base de hidrocarburos, pero aún puede presentarse en cientos y miles de ppm, y las soluciones acuosas contaminadas típicamente contendrán ≤ 1000 ppm de H_2S . En general, el H_2S es un compuesto ácido, el petróleo crudo tal como se extrae del suelo y que contiene una cantidad típica de H_2S , por ejemplo, ≤ 2000 ppm, el cual en su mayor parte se encuentra en forma de gas disuelto en el petróleo crudo, tiene un pH moderadamente ácido de aproximadamente 5 a 5.5. El H_2S gaseoso no existe en solución arriba de un pH de aproximadamente 7.

[0005] Hay muchos métodos conocidos para remediar los compuestos que contienen azufre, incluyendo H_2S , a partir de petróleo crudo y otros líquidos. Por ejemplo, M. N. Sharak *et al.*, *Removal of Hydrogen Sulfide from Hydrocarbon Liquids Using a Caustic Solution*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 37:791–798, 2015, exponen que: los métodos conocidos incluyen procesos con aminas que involucran monoetanolamina (MEA), triazina, etc., el tratamiento que involucra el uso de material cáustico, el proceso de óxido de hierro, óxido de zinc, tamiz molecular, hidróxido de potasio y un proceso de hidrodesulfuración; el tratamiento con aminas usualmente es la elección más rentable para endulzar gases cuando existen cantidades significativas de gases ácidos; el lavado de ácido sulfhídrico al utilizar solución de hidróxido de sodio es una tecnología bien establecida en aplicaciones de refinerías; el proceso de lavado cáustico se utiliza comúnmente como etapa preliminar para endulzar hidrocarburos líquidos; y, dado que el solvente utilizado en este proceso no puede regenerarse fácilmente, los lavadores de gases cáusticos se aplican más a menudo donde deben tratarse volúmenes bajos de ácido en gas (H_2S).

[0006] La reducción de H_2S se logra por un proceso de tratamiento con aminas convencional, en el cual se utiliza una amina tal como la monoetanolamina (MEA) o triazina para tratar el H_2S en el petróleo crudo. Sin embargo, con el proceso de tratamiento con aminas convencional, aunque el H_2S puede remediarse o reducirse inicialmente a niveles aceptables, el azufre contenido en el petróleo tratado puede revertirse en forma indeseable a H_2S con el paso del tiempo, en especial si el petróleo tratado se calienta. De manera un tanto similar, también se sabe que hay bacterias que ingieren compuestos azufrados y, por tanto, pueden reducir las cantidades de contaminantes azufrados en los líquidos a base de hidrocarburos o soluciones acuosas contaminadas. Sin embargo, cuando las bacterias mueren y se descomponen, esto libera en forma indeseable el azufre de regreso hacia los líquidos a base de hidrocarburos o soluciones acuosas contaminadas.

[0007] Un tratamiento cáustico típico, utilizado para remediar el H_2S en el petróleo crudo,

involucra el uso de una solución acuosa cáustica que consiste en hasta 20% de NaOH en peso. El agua y material cáustico se utilizan para extraer H₂S a partir del petróleo crudo en solución, lo que disocia el H₂S al ión HS⁻ a mayor pH, lo cual desplaza el equilibrio del H₂S en gas del petróleo al agua. Luego el HS⁻ puede reaccionar con sodio para formar NaHS (disulfuro de sodio), o con S₂⁻ para formar Na₂S (sulfuro de sodio), por ejemplo, más agua como subproducto, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En general, los métodos de tratamiento cáustico convencionales se limitan al uso de soluciones cáusticas de sólo hasta 20 por ciento en peso de NaOH, dado que los métodos convencionales se diseñan y destinan a ser en parte una extracción líquido - líquido, y en parte una reacción química para convertir el H₂S en gas a una especie sulfurosa sólida. Se entiende convencionalmente que se necesita cierta cantidad de agua para permitir a los reactantes químicos contactar con el petróleo crudo u otro líquido a base de petróleo. Las mayores cantidades de agua, contenidas en las soluciones convencionales de tratamiento cáustico, permiten una mayor cantidad de extracción líquido - líquido. También se sabe que el uso de cantidades excesivas de NaOH puede dañar el petróleo crudo, así como los componentes metálicos utilizados en el manejo del el petróleo crudo, tales como tuberías y tanques.

[0008] Adicionalmente, parte del H₂S puede convertirse a dióxido de azufre (SO₂) en gas, por ejemplo, con agitación, lo que permite al aire que contiene oxígeno entrar al petróleo, el cual puede liberarse del líquido a base de petróleo tratado, lo que depende de la presión bajo la cual se mantiene el líquido tratado. En general, los hidróxidos que incluyen NaOH son agentes reductores y podrían no producir dióxido de azufre o azufre elemental si el líquido a base de hidrocarburos tratado no se expone al aire. Sin embargo, si el petróleo se expone al aire, el sulfuro/disulfuro puede oxidarse a SO₂ o a azufre elemental. Todas las especies de sulfuros tienen el mismo estado de oxidación (-2), y el NaOH no cambia el estado de oxidación. Reacciones similares podrían ocurrir para otros hidróxidos incluidos en la solución de tratamiento. Respecto a cualquier dióxido de azufre (SO₂) en gas semejante, así como cualquier otro gas que pueda liberarse del petróleo crudo tratado, sería necesario como medida de seguridad proporcionar cierto espacio libre superior en un tanque cerrado u otro recipiente cerrado que transporta el líquido tratado, para garantizar que la presión no llegue a ser excesivamente alta.

[0009] Recientemente, los presentes inventores han propuesto otro proceso de tratamiento, como se establece en la Solicitud de Patente Provisional en EUA Núm. 62/539,699 y Solicitud Internacional PCT/US2018/050913, para remediar con eficiencia compuestos que contienen azufre, incluyendo H₂S, a partir de líquidos a base de hidrocarburos que incluyen petróleo crudo y a partir de soluciones acuosas contaminadas, al utilizar una solución acuosa de tratamiento que contiene principalmente una alta concentración de uno o más hidróxidos tales como hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH), por ejemplo, colectivamente los hidróxidos dan cuenta de 35 a 55 por ciento en peso y, de preferencia, por lo menos 45 por ciento en peso de la solución de tratamiento, los cuales reaccionan eficientemente con H₂S para convertirlo a sustancias no tóxicas. Esta solución de tratamiento,

de acuerdo con la propuesta reciente, es altamente alcalina con un pH de 13 a 14. En este proceso de tratamiento, la solución de tratamiento se adiciona, a los líquidos a base de hidrocarburos o soluciones acuosas que se tratan, en tasas de dosificación apropiadas, lo que depende de múltiples factores, y el o los hidróxidos en la solución remedian con eficiencia el H_2S y otros compuestos que contienen azufre hasta niveles aceptables dentro de períodos relativamente cortos, y sin afectar perjudicialmente de otro modo los líquidos a base de hidrocarburos - petróleo o soluciones acuosas contaminadas en cualquier forma significativa. La solución de tratamiento recientemente propuesta además puede incluir uno o más componentes diferentes, lo que depende de las características específicas de los líquidos que se tratan, y otros factores en relación con el proceso de tratamiento de remediación, pero la alta concentración del o de los hidróxidos, y la eficiente remediación del H_2S por los hidróxidos, son el aspecto principal de la propuesta reciente.

[0010] El proceso de tratamiento recientemente propuesto de los inventores se basa en su descubrimiento de que los métodos de tratamiento convencionales, al utilizar una solución acuosa consistente en hasta 20% de NaOH en peso, es ineficiente para remediar el H_2S , y que el H_2S en los líquidos contaminados puede remediarse en forma mucho más eficiente al utilizar su solución de tratamiento propuesta que contiene una concentración colectiva mucho mayor de uno o más hidróxidos. El proceso de tratamiento recientemente propuesto de los inventores no es un proceso tipo lavado, sino involucra reacciones químicas rápidas que reducen en gran medida la transferencia de masa del gas a la fase acuosa. Lo que el proceso de tratamiento hace de manera diferente, en comparación con los procesos de tratamiento convencionales para remediar el H_2S en los líquidos a base de hidrocarburos, es reducir esencialmente la cantidad inicial de agua que se adiciona mediante la solución de tratamiento a la cantidad efectiva mínima.

[0011] Aunque se sabe que el H_2S en gas es más soluble en petróleo que en agua, y que una etapa limitante de la velocidad en la remediación de H_2S a partir de petróleo crudo típicamente es la transferencia de masa de H_2S de la fase oleosa hacia la fase acuosa, los inventores han descubierto que: 1) el aspecto de la extracción líquido - líquido de los métodos convencionales en realidad no es tan importante en comparación con el aspecto de la reacción química, por ejemplo, dado que la solubilidad inicial del H_2S en el agua, como se establece por la Ley de Henry, es baja; 2) las mayores cantidades de agua, utilizadas en las soluciones acuosas de tratamiento de acuerdo con los métodos convencionales, también funcionan para diluir el NaOH y transferir el H_2S del líquido hidrocarbonado al agua sin reducir el H_2S , lo cual es indeseable dado que esto desacelera el proceso necesario para producir los iones HS^- y S_2^{2-} ionizados que permiten más del H_2S contenido en los líquidos de petróleo en solución, y 3) es mucho más eficiente y efectivo retirar el H_2S principalmente, a través de un proceso de reacciones químicas y a un grado mucho menor que una extracción líquido - líquido. Los presentes inventores tienen han descubierto que, dado que las reacciones químicas involucradas entre los hidróxidos y el H_2S , por ejemplo, las ecuaciones (1), (2) arriba, producen agua, el agua producida puede difundirse fácilmente a través del líquido a base de hidrocarburos que se trata a medida que se produce, dado que la solución

cáustica tiene aceptables tendencias de migración en muchos líquidos a base de hidrocarburos, y la difusión también puede potenciarse por la agitación y/o calentamiento de los líquidos tratados. En forma correspondiente, determinaron que es innecesario adicionar alguna cantidad significativa de agua en el proceso de tratamiento además del agua en la solución de tratamiento, con el fin de que el líquido a base de hidrocarburos se trate con efectividad para la remediación de contaminantes que contienen azufre, incluyendo H_2S , y otros contaminantes en el mismo. Respecto al descubrimiento de los inventores 1), debe advertirse que la ecuación (2) arriba es reversible, de modo tal que grandes cantidades de agua hidrolizan el sulfuro de sodio (Na_2S) de regreso a NaOH y NaHS . En otras palabras, la ecuación (2) en dirección inversa es una reacción de hidrólisis.

[0012] El proceso de tratamiento recientemente propuesto de los inventores puede involucrar el uso de sólo un hidróxido, tal como el hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), pero también puede involucrar el uso de una combinación de hidróxidos para reaccionar de manera más completa con la mayor parte o la totalidad de los sulfuros en los líquidos a base de petróleo, haciendo notar que hay más de 300 especies de compuestos azufrados, aunque el ácido sulfhídrico H_2S es por mucho el principal contaminante que debe remediarse. Por ejemplo, algunas otras especies de compuestos azufrados indeseables incluyen etil mercaptano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), sulfuro de dimetilo ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$), isobutil mercaptano ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$) y metil tiofeno ($\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$). El hidróxido de sodio es muy efectivo para su uso en la solución de tratamiento dado que no daña los líquidos a base de petróleo cuando se utiliza en cantidades apropiadas, y es relativamente económico. El hidróxido de potasio es más efectivo que el hidróxido de sodio para reaccionar con algunas especies de sulfuros. Por tanto, el proceso de tratamiento que involucra hidróxido de potasio (KOH) junto con hidróxido de sodio logra una reacción más completa con la totalidad de los sulfuros contenidos en los líquidos a base de hidrocarburo, en comparación con el sólo uso de una solución concentrada de hidróxido de sodio.

[0013] En un proceso de tratamiento ejemplar para remediar líquidos contaminados de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, su solución de tratamiento puede adicionarse a una tasa de dosificación estándar de 0.25 a 6.0 ml de la solución de tratamiento / litro del líquido que se trata, de preferencia 1.0 a 5.0 ml de la solución de tratamiento / litro del líquido que se trata, lo cual corresponde a aproximadamente 125 a 3000 ppm del o de los hidróxidos en el líquido que se trata, con base en la concentración expuesta del o de los hidróxidos en la solución. La tasa de dosificación estándar expuesta por lo general es efectiva para remediar concentraciones de H_2S hasta niveles seguros aceptables. Una concentración de 40,000 ppm de H_2S puede experimentarse en algunos líquidos a base de hidrocarburos, tales como el petróleo crudo, aunque las soluciones acuosas contaminadas típicamente tienen una concentración de H_2S mucho menor, tal como de 2000 ppm o menos. Si la cantidad de la solución de tratamiento adicionada se encuentra por debajo de 0.25 ml/litro del líquido que se trata, una remediación suficiente de H_2S puede no lograrse, y las reacciones entre la solución de tratamiento y los compuestos de sulfuro en el líquido a base de hidrocarburos pueden no proceder rápidamente y/o con eficiencia. Si la concentración de H_2S es mayor a 40,000 ppm, puede ser necesario incrementar la

cantidad de dosificación estándar de la solución de tratamiento recién propuesta apropiadamente, lo cual puede involucrar en general una escalabilidad lineal. Los niveles de dosificación arriba de 6.0 ml de la solución de tratamiento / litro del líquido que se trata en general no reducen más los niveles de H₂S en los líquidos tratados, donde los tiempos de reacción no son una consideración, pero pueden reducir de manera favorable los tiempos de reacción requeridos si así se desea.

[0014] Dentro del intervalo expuesto de tasas de dosificación estándar, una cantidad de dosificación más apropiada de la solución de tratamiento, a adicionarse a un líquido contaminado durante el proceso de tratamiento, puede determinarse con base en unas cuantas consideraciones, por ejemplo, las cantidades de H₂S y otros contaminantes en el líquido que necesitan remediarse, otras características del líquido que incluyen su viscosidad o densidad API (el término API, como se utiliza en este documento, es una abreviación para el American Petroleum Institute), tasa/tiempo de reacción deseados, resultado específico deseado incluyendo si uno o más precipitados deben formarse y liberarse a partir del líquido, y si el líquido tratado se mezcla y /o calienta durante el proceso de tratamiento. Por ejemplo, el mezclado a velocidades moderadas a altas para dispersar rápidamente la solución de tratamiento en todo el líquido tratado puede reducir el tiempo de reacción requerido en 50%, mientras que ciertos líquidos altamente viscosos, tales como el combustible para calderas, pueden requerir calentamiento para permitir la dispersión apropiada de la solución de tratamiento en los mismos. La tasa de dosificación apropiada es escalable sustancialmente de manera lineal con relación a la mayor parte o la totalidad de las diversas características dentro del intervalo de tasas de dosificación estándar.

[0015] De manera favorable, el proceso de tratamiento recientemente propuesto en general es eficiente y efectivo siempre y cuando la cantidad de la solución de tratamiento adicionada se encuentre dentro del intervalo expuesto de tasas de dosificación estándar, ya sea o no que la cantidad de solución de tratamiento adicionada sea la cantidad de dosificación más apropiada para el líquido determinado que se trata. Más aún, el uso de mayores cantidades de la solución de tratamiento puede ser deseable en algunas situaciones, y en general no ocasionará ningún problema o complicación significativos, aunque mayores cantidades de dosificación por lo general tienden a ocasionar que se genere uno o más precipitados y se liberen de los líquidos tratados, lo que sería indeseable para la presente invención, la cual busca evitar la formación de uno o más precipitados, incrustaciones y similares a partir de los líquidos tratados por un período. Por ejemplo, los inventores además han determinado que si una dosificación intencionalmente excesiva, de la solución de tratamiento recientemente propuesta, se adiciona a un líquido que se trata, tal como 2 a 5 veces las tasas de dosificación estándar arriba expuestas, esto probablemente ocasionará que contaminantes remediados y otros contaminantes en el líquido tratado precipiten a partir del líquido tratado, lo cual puede ser deseable en algunas situaciones. También, dependiendo de qué tanto de la solución de tratamiento se utilice por arriba de la tasa de dosificación estándar, esto puede generar diferentes precipitados que se separan del líquido tratado, de modo tal que el resultado puede controlarse en formas deseadas; por ejemplo, a 2 veces la tasa de dosificación estándar, un hidrato de sulfuro de sodio, tal como Na₂S•9H₂O, puede precipitar a partir del

líquido tratado de acuerdo con la reacción (2) arriba mientras, a una tasa de dosificación mayor de 3 a 5 veces, la tasa de dosificación estándar, esto puede ocasionar que el azufre elemental precipite a partir del líquido tratado. De otro modo, las dosificaciones de hidróxidos en exceso, en el proceso de tratamiento, incrementarán el costo del tratamiento pero en general no tienen ningún efecto

5 significativamente adverso sobre los líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas tratados. Sin embargo, la aplicación de una cantidad muy excesiva de la solución, por ejemplo, diez veces la cantidad normal, puede volver cáustico al líquido a base de petróleo tratado, lo cual podría ser dañino para metales tales como el acero y aluminio utilizados para contener y transportar los líquidos tratados.

[0016] Los tiempos de reacción, para el proceso de tratamiento recientemente propuesto de los

10 inventores, típicamente se encuentran dentro de un período relativamente corto, tal como de 15 minutos a 24 horas después de que esta solución de tratamiento se adiciona al líquido a la tasa de dosificación expuesta, ya sea que el líquido que se trata sea un líquido a base de hidrocarburos, tal como petróleo crudo, o una solución acuosa contaminada. Dentro de este período, el o los hidróxidos en la solución remedian el H_2S y otros contaminantes a base de azufre hasta niveles seguros aceptables, tales como 5

15 ppm o menos, y sin generar o liberar ninguna sustancia particularmente dañina. Por ejemplo, cuando la solución de tratamiento incluye hidróxido de sodio ($NaOH$) como el hidróxido primario en el mismo, por ejemplo, por lo menos 90% de todos los hidróxidos en la solución, gran parte del H_2S , por ejemplo, por lo menos 60%, se convierte a disulfuro de sodio ($NaHS$) de acuerdo con la reacción (1) arriba, el cual permanece disuelto en el líquido de petróleo tratado, y no crea ningún problema significativo que

20 necesitara abordarse. Adicionalmente, parte del H_2S puede convertirse a dióxido de azufre (SO_2) en gas, el cual puede liberarse del líquido a base de petróleo tratado, lo que depende de la presión a la cual se mantiene el líquido tratado.

[0017] De manera muy conveniente, el proceso de tratamiento recientemente propuesto por lo general no es reversible con relación al H_2S y otros contaminantes azufrados que se han remediado, por

25 ejemplo, incluso si el líquido tratado se calienta hasta 82.222 °C (180 °F) por un período de días o semanas, cualquier compuesto azufrado remediado que permanece en los líquidos tratados no revierte a H_2S . Algunos procesos de tratamiento convencionales para remediar el H_2S son reversibles en forma indeseable, incluyendo el proceso de tratamiento con aminas convencional, en el cual se utiliza una amina tal como MEA o triazina para tratar el H_2S en el petróleo crudo. Por ejemplo, con el proceso de

30 tratamiento con aminas convencional, aunque el H_2S puede remediarse o reducirse inicialmente a niveles aceptables, el azufre contenido en el petróleo tratado puede revertirse en forma indeseable a H_2S con el paso del tiempo, en especial si el petróleo tratado se calienta. Por el contrario, cuando se trató petróleo crudo que contenía inicialmente alrededor de 1000 ppm de H_2S , de acuerdo con un proceso de tratamiento utilizando la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, a

35 una tasa de dosificación de 3 ml / litro de petróleo y el H_2S se redujo a aproximadamente 0 ppm, y esencialmente nada del azufre precipitó a partir del petróleo, el petróleo crudo tratado se calentó hasta 82.2 a 148.9 °C o 180 a 300 °F por períodos de horas, días y semanas, y el petróleo resultante aún

contenía aproximadamente 0 ppm de H_2S . Esencialmente ninguno del o de los compuestos azufrados en el líquido tratado reversionó a H_2S .

[0018] El proceso de tratamiento recientemente propuesto puede llevarse a cabo en forma conveniente esencialmente donde sea que los líquidos contaminados puedan presentarse, por ejemplo, en cuerpos abiertos de los líquidos, en conjunto con un buque tanque de transporte u otra embarcación en la cual se transportan los líquidos, en un cabezal de pozo donde los líquidos se extraen a partir del suelo, en tanques abiertos o cerrados, en una tubería confinada a través de la cual se transporta el agua contaminada u otro líquido, etc.

[0019] Aunque los métodos conocidos para remediar compuestos que contienen azufre, incluyendo H_2S , a partir de soluciones líquidas y acuosas a base de hidrocarburos, en especial los métodos y soluciones de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los presentes inventores, en general son efectivos para remediar el H_2S y otros contaminantes en los líquidos, aún deben mejorarse particularmente con relación a la prevención de la formación de uno o más precipitados, incrustaciones y similares a partir de los líquidos tratados. En la técnica permanece la necesidad de soluciones de tratamiento y métodos de tratamiento para remediar compuestos que contienen azufre, incluyendo H_2S , a partir de petróleo crudo, otros líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas contaminadas, donde estas soluciones y métodos de tratamiento se mejoran en lo que respecta a la efectividad en remediar completamente los compuestos de sulfuro, así como en lo que respecta a eficiencia en remediar rápidamente de los compuestos de sulfuro a un costo razonable, mientras no se genera esencialmente uno o más precipitados, incrustaciones y similares en los líquidos tratados. También existe la necesidad de flexibilidad en la capacidad de realizar el método de tratamiento esencialmente en cualquier ubicación, por ejemplo, directamente en un cabezal de pozo o campo petrolero donde se extrae petróleo crudo, mientras el petróleo crudo se transporta a una refinería u otra ubicación.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

[0020] Un objeto de la presente invención es satisfacer las anteriores necesidades en la técnica.

[0021] De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, una solución de tratamiento y proceso de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los presentes inventores, se modifican para incluir, o se utilizan en combinación con, otro u otros componentes que en general no se involucran en la remediación del H_2S y otros contaminantes, pero funcionan para asegurar mejor que no se generen precipitados, incrustaciones y similares a partir de los líquidos a base de hidrocarburos o soluciones acuosas contaminadas tratados por un período, tal como de horas, días o meses. Sobre todo, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, una cantidad apropiada de uno o más ácidos orgánicos, tales como ácido fúlvico y ácido húmico, se adiciona al líquido que se trata junto con una dosificación apropiada de una solución de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los presentes inventores. El uso del o de los ácidos orgánicos, junto con la solución de tratamiento recientemente

propuesta, asegura que el proceso de tratamiento no sólo remediará los contaminantes indeseables, incluyendo H_2S , en los líquidos que se tratan, en una forma segura, controlada y eficiente hasta niveles estimados como seguros o más bajos, sino lo hará sustancialmente sin formación de ningún precipitado, incrustación o similares, mientras los líquidos se tratan, transportan y almacenan por un período tal como de horas, días o semanas.

[0022] En el proceso de tratamiento de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, los compuestos de sulfuro remediados en su mayor parte permanecen en los líquidos tratados, pero en forma de otros compuestos a base de azufre que no son tóxicos o altamente peligrosos, a diferencia del H_2S antes de la remediación

[0023] En el proceso de tratamiento de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, el o los ácidos orgánicos y la solución de tratamiento recientemente propuesta pueden adicionarse por separado al líquido que se trata o, alternativamente, el o los ácidos orgánicos pueden adicionarse a la solución de tratamiento recientemente propuesta para formar una solución de tratamiento modificada, la cual entonces se adiciona en una cantidad de dosificación apropiada al líquido que se trata. La estrategia alternativa es más conveniente como cuestión práctica, dado que la solución de tratamiento modificada puede prepararse de antemano en cualquier ubicación conveniente, transportarse en un solo recipiente a otra ubicación donde se adiciona al líquido que se trata, y permite a todos los componentes adicionarse al líquido que se trata en una sola dosificación. Más aún, las pruebas muestran que, incluso si los diversos componentes se mezclan en conjunto para formar una solución de tratamiento modificada y la solución modificada se almacena por un mes más o menos, no hay cambios apreciables para la composición de la solución modificada y sigue siendo efectiva para su uso en líquidos a base de hidrocarburos contaminados y soluciones acuosas contaminadas remediados.

[0024] En este proceso de tratamiento, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, la dosificación estándar de la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores, es decir, dentro de un intervalo de 0.25 a 6.0 ml / litro del líquido que se trata, de preferencia dentro de un intervalo de 1.0 a 5.0 ml / litro del líquido que se trata, es efectiva para remediar con seguridad y eficiencia el H_2S y otros contaminantes en el mismo hasta niveles apropiados dentro de un período tal como de 15 minutos a 24 horas, sin crear problema significativo alguno para los líquidos tratados, sustancialmente lo mismo que en el proceso de tratamiento recientemente propuesto. Nuevamente, la base de tasa de dosificación más apropiada dentro del intervalo expuesto se basará en las características específicas del líquido tratado y otros factores, como se expone arriba. Sin embargo, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, una cantidad apropiada del o de los ácidos orgánicos también se adiciona al líquido tratado a una tasa de dosificación que típicamente resultará en una concentración del o de los ácidos orgánicos en el líquido que se trata en un intervalo normal de 0.01 a 10 ppm, de preferencia 0.1 a 3 ppm, ya sea que el líquido se trate de un líquido a base de hidrocarburos o una solución acuosa contaminada. Dentro de este intervalo, la tasa de dosificación más apropiada del o de los ácidos orgánicos, como la tasa de dosificación más apropiada de la solución de

tratamiento recientemente propuesta, depende en gran medida de: 1) la cantidad de H_2S y otros contaminantes que contienen azufre en el líquido que se trata; 2) la viscosidad del líquido; y 3) la cantidad del tiempo permitido para hacer reaccionar la solución de tratamiento con el líquido que se trata, aunque el calentamiento y/o mezclado del líquido que se trata reducirá la viscosidad del líquido y también reducirá la cantidad del tiempo requerido para remediar apropiadamente el H_2S y otros contaminantes en el líquido. La cantidad de dosificación del o de los ácidos orgánicos es sustancialmente escalable de manera lineal dentro del intervalo expuesto con base en estos factores.

[0025] En el proceso de tratamiento recientemente propuesto, en el cual se adiciona sólo una tasa de dosificación estándar de la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los presentes inventores a un líquido que se trata, puede haber poco o ningún precipitado, incrustación o similares formados a partir de los líquidos tratados, pero incluso pequeñas cantidades del o de los precipitados, incrustaciones o similares pueden ser indeseables o inaceptables en algunas situaciones. En el proceso de tratamiento de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, sin embargo, el o los ácidos orgánicos que también se adicionan a los líquidos que se tratan aseguran que sustancialmente ningún precipitado, incrustación o similares se formarán a partir de los líquidos tratados mientras se tratan, transportan y/o almacenan por un período tal como de horas, días o semanas. Más aún, en cualquier medida que haya una mayor probabilidad de que se forme uno o más precipitados, incrustaciones o similares en un líquido tratado, por ejemplo, el líquido tratado tiene un contenido especialmente alto de H_2S y otros sulfuros que requieren una mayor dosificación de la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, y/o el líquido que se trata contiene un alto contenido de componentes de trapo tales como materia orgánica, una cantidad incrementada del o de los ácidos orgánicos puede adicionarse al líquido tratado más allá del intervalo normal de 0.01 a 10 ppm, de preferencia 0.1 a 3 ppm, para asegurar que sustancialmente no se formará uno o más precipitados, incrustaciones o similares.

[0026] Una aplicación particular, en la cual es muy importante asegurar que no se generarán precipitados, incrustaciones y similares a partir de los líquidos a base de hidrocarburos tratados, es cuando el petróleo crudo directamente del suelo se transporta mediante un camión cisterna o alguna embarcación a un oleoducto principal, que luego transporta el petróleo crudo a una refinería. El oleoducto principal por lo general no aceptará petróleo crudo que contenga más de 5 ppm de H_2S . Al tratar el petróleo crudo con una dosificación estándar de la solución de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los presentes inventores, esto sería efectivo para reducir el contenido de H_2S hasta 5 ppm o menos, pero es muy posible que pudiera haber algunos precipitados y/o incrustaciones que se formarán o depositarán en las superficies del camión cisterna o alguna embarcación que transporta el petróleo crudo, lo cual sería indeseable. Sin embargo, también al adicionar una cantidad apropiada del o de los ácidos orgánicos al líquido tratado, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, esto asegura que esencialmente no se formarán precipitados o incrustaciones a partir de los líquidos a base de hidrocarburos tratados, incluyendo petróleo crudo. Significativamente, la solución de tratamiento y

proceso, de acuerdo con la presente invención, no tienen ningún efecto particularmente perjudicial sobre los líquidos tratados, pero mejoran significativamente ciertas características del líquido tratado más allá de la remediación del H_2S y otros contaminantes hasta niveles seguros aceptables. Por ejemplo, un líquido a base de hidrocarburos tratado, tal como petróleo crudo, no sólo tendrá niveles de H_2S reducidos sustancialmente a cero, sino también tendrá un pH sustancialmente neutro de aproximadamente 7, por lo que ocasionará menos problemas para la embarcación de transporte, oleoducto principal y proceso de destilación, en comparación con el petróleo crudo sin tratamiento que típicamente incluirá hasta 2000 ppm de H_2S y tendrá un pH un poco ácido de 5 a 5.5. Más aún, las pruebas realizadas en petróleo crudo tratado muestran que el contenido de componentes finales ligeros del petróleo crudo tratado, incluyendo benceno, tiende a mejorarse y/o incrementarse un poco por el proceso de tratamiento. Más aún, el petróleo crudo tratado que tiene características mejoradas típicamente será más valioso que el petróleo crudo sin tratamiento, y puede venderse a un precio mayor, por ejemplo, \$5 a \$10 por barril. Aunque el petróleo crudo tratado puede contener ciertas cantidades residuales de uno o más hidróxidos, ácidos orgánicos y/u otros componentes adicionados durante el proceso de tratamiento, estos no son particularmente dañinos para el petróleo crudo en sí, para la embarcación de transporte u oleoducto principal.

[0027] De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, un proceso de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los presentes inventores además se modifica también al adicionar una pequeña cantidad de monoetanolamina o MEA (C_2H_7NO) al líquido tratado, junto con cantidades apropiadas de la solución de tratamiento recientemente propuesta y del o de los ácidos orgánicos, tal como se expone con relación al primer aspecto de la presente invención. Una pequeña cantidad apropiada de la MEA, a adicionarse en el proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, típicamente corresponderá a una concentración de 0.5 a 15 ppm, y de preferencia 1.0 a 10 ppm, de la MEA en el líquido a base de hidrocarburos o solución acuosa que se trata. Dentro de este intervalo, nuevamente, una tasa de dosificación más apropiada para la MEA depende en gran medida de unos cuantos factores, por ejemplo, 1) la cantidad de H_2S y otros contaminantes que contienen azufre en el líquido que se trata; 2) la viscosidad del líquido que se trata; y 3) la cantidad del tiempo permitido para hacer reaccionar la solución de tratamiento con el líquido que se trata, mientras se hace notar que el calentamiento y/o mezclado del líquido tratado típicamente reducirá la viscosidad del líquido y reducirá el tiempo de reacción requerido para remediar suficientemente el H_2S y otros contaminantes en los líquidos tratados. La cantidad de MEA en general es escalable de manera lineal dentro del intervalo expuesto con base en estos tres factores.

[0028] La MEA adicionada en pequeñas cantidades a los líquidos tratados por consiguiente funciona con efectividad como agente antiincrustaciones, y también es más efectiva en la remediación de ciertas especies de compuestos azufrados que el o los hidróxidos en la solución de tratamiento recientemente propuesta. Por tanto, el proceso de tratamiento que incluye MEA, de acuerdo con la presente invención, logra una remediación más completa de diversas especies de compuestos que

contienen azufre.

[0029] Este es diferente al proceso de tratamiento con aminas convencional, en el cual se adicionan cantidades relativamente grandes de MEA a líquidos a base de hidrocarburos, tales como el petróleo crudo como el componente primario, para remediar el H_2S en los líquidos a base de hidrocarburos. La MEA reacciona de manera exotérmica con uno o más hidróxidos, tales como el NaOH y KOH. En forma correspondiente, a mayor dosificación de MEA adicionada para tratar un líquido en el proceso de tratamiento de la presente invención, una mayor cantidad del o de los hidróxidos en la solución de tratamiento recientemente propuesta, que también se adiciona al líquido tratado como parte del proceso de tratamiento, reaccionará con la MEA en lugar del H_2S y otros contaminantes que contienen azufre en el líquido tratado. Esto sería contraproducente e indeseable. Por tanto, sólo una pequeña cantidad de MEA, dentro del intervalo expuesto, típicamente se adicionará en las soluciones de tratamiento de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, es decir, una cantidad suficiente para funcionar como agente antiincrustaciones, pero no tanta como para reducir significativamente la efectividad del o de los hidróxidos en la remediación del H_2S y otros contaminantes que contienen azufre. Como con el o los ácidos orgánicos, la MEA puede adicionarse a la solución de tratamiento recientemente propuesta con el fin de formar una solución de tratamiento modificada que entonces se adiciona al líquido que se trata, o la MEA puede adicionarse al líquido que se trata por separado de la solución de tratamiento recientemente propuesta y del o de los ácidos orgánicos. Nuevamente, sin embargo, incluso si se adiciona MEA a la solución de tratamiento recientemente propuesta y se almacena por un mes más o menos, las pruebas muestran que esto no cambia el contenido de los componentes de la solución de tratamiento modificada en grado apreciable alguno.

Intención de la divulgación

[0030] Aunque la siguiente divulgación, ofrecida para su difusión pública, se detalla para garantizar la suficiencia y ayudar en la comprensión de la invención, esto no tiene la intención de perjudicar el propósito de una patente, el cual es cubrir cada nuevo concepto inventivo en la misma sin importar cómo pueda luego encubrirse por variaciones en la forma o adiciones de más mejoras. Las reivindicaciones al final de este documento son la ayuda principal para este propósito, dado que son éstas las que cumplen con el requerimiento de señalar las mejoras, combinaciones y métodos en los que se encuentran los conceptos inventivos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Soluciones de tratamiento y métodos de tratamiento - Modalidades ejemplares

[0031] De acuerdo con las modalidades ejemplares de la presente invención, se proporcionan soluciones de tratamiento, y procesos de tratamiento en que se utilizan las soluciones de tratamiento, para tratar líquidos a base de hidrocarburos o de petróleo, tales como petróleo crudo, combustible diésel, etc., así como para tratar soluciones acuosas contaminadas tales como agua extraída del suelo con petróleo crudo y gas natural, para remediar el ácido sulfhídrico (H_2S), otros compuestos que contienen

azufre, y otros contaminantes en estos líquidos hasta niveles aceptables mientras, al mismo tiempo, se asegura que sustancialmente no se generen precipitados, incrustaciones o similares a partir de los líquidos tratados por un período tal como de horas, días o meses.

[0032] La remediación del H₂S es un enfoque primario y una ventaja de las soluciones y procesos de tratamiento, de acuerdo con las modalidades ejemplares de la presente invención, dado que el H₂S es muy tóxico y corrosivo, típicamente se presenta a niveles elevados en el petróleo crudo y gas natural a medida que se extraen del suelo, así como en soluciones acuosas extraídas del suelo con el petróleo crudo o gas natural, y el contenido aceptable del H₂S en los líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas está altamente limitado y regulado. La solución de tratamiento y proceso de tratamiento, recientemente propuestos de los inventores, son muy efectivos y eficientes en la remediación de H₂S en líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas contaminadas, como se da a conocer en PCT/US2018/050913. Además de remediar el H₂S, sin embargo, en algunas situaciones también es muy importante que las sustancias generadas en la remediación del H₂S y otros compuestos que contienen azufre, así como otros contaminantes presentes en los líquidos tratados, no se liberen de los líquidos tratados como uno o más precipitados, incrustaciones o similares mientras los líquidos se tratan, transportan o almacenan durante períodos, y este es otro importante enfoque de la presente invención. Una aplicación particular, en la cual es muy importante asegurar que no se generarán precipitados, incrustaciones y similares a partir de un líquido a base de hidrocarburos tratado, es cuando el petróleo crudo directamente del suelo se transporta mediante un camión cisterna o alguna embarcación a un oleoducto principal, que luego transporta el petróleo crudo a una refinería. Con relación a soluciones acuosas tratadas, estas soluciones a veces se utilizan en aplicaciones industriales, incluyendo para calentadores, enfriadores, procesos de curtido de pieles, procesos que involucran pasta de celulosa y papel, etc., en donde es importante que no se liberen o generen precipitados, incrustaciones y similares a partir de las soluciones acuosas tratadas.

[0033] Una solución de tratamiento y proceso de tratamiento, de acuerdo con las modalidades ejemplares de la presente invención, son modificaciones de las soluciones de tratamiento y procesos de tratamiento recientemente propuestos por los presentes inventores, como se da a conocer en PCT/US2018/050913, y en general involucran el uso de la solución de tratamiento recientemente propuesta para remediar con eficiencia el H₂S y otros contaminantes en líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas, junto con una o más sustancias adicionales que funcionan para impedir que los contaminantes remediados, y otros contaminantes en los líquidos tratados, se liberen como uno o más precipitados, incrustaciones o similares. En los procesos de tratamiento de acuerdo con la presente invención, una cantidad apropiada de la solución de tratamiento recientemente propuesta se utiliza y funciona para remediar el H₂S y otros contaminantes en los líquidos tratados hasta niveles aceptables esencialmente de la misma manera que se explica en PCT/US2018/050913, mientras la o las sustancias adicionales se adicionan en una o más cantidades apropiadas y funcionan para asegurar que sustancialmente ninguno de los contaminantes remediados, y otros contaminantes en los líquidos

tratados, se liberen de los líquidos tratados como uno o más precipitados, incrustaciones o similares, mientras los líquidos se tratan, transportan o almacenan durante períodos. De acuerdo con una presente modalidad ejemplar de la invención, estas sustancias adicionales principalmente incluyen por lo menos ácido orgánico, tal como ácido fúlvico y ácido húmico. Cuando este o estos ácidos orgánicos también se

5 adicionan a los líquidos tratados, incluso a concentraciones relativamente bajas, por ejemplo, 3 ppm o menos, son muy efectivos en evitar la formación de precipitados, incrustaciones y similares a partir de los líquidos tratados. Otra sustancia que también puede utilizarse, en una modalidad de un proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, es la monoetanolamina (MEA). Cuando también se

10 adiciona a los líquidos tratados a concentraciones relativamente bajas, por ejemplo, 15 ppm o menos, la MEA funciona con efectividad como agente antiincrustaciones, y también proporciona otras funciones propicias, incluyendo remediación de algunos otros contaminantes, como se expone en este documento.

[0034] Para una clara comprensión de la presente invención, a continuación se presenta primero (I) una exposición de la solución de tratamiento y proceso de tratamiento recientemente propuestos de los inventores tal como se da a conocer en PCT/US2018/050913 para remediar el H₂S y otros

15 contaminantes, seguido por (II) una exposición de las modalidades de una solución de tratamiento y proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, en donde la o las sustancias adicionales se utilizan junto con la solución de tratamiento y proceso de tratamiento recientemente propuestos de los inventores para tratar diversos líquidos contaminados para remediar el H₂S y otros contaminantes en los líquidos, mientras se previene la formación de uno o más precipitados, incrustaciones y similares.

(I) La solución de tratamiento y proceso de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores

20

[0035] Los aspectos primarios de la solución de tratamiento y proceso de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, como se da a conocer en PCT/US2018/050913, se explican arriba, incluyendo que la solución de tratamiento es de base acuosa y puede incluir principalmente uno o

25 más hidróxidos a una alta concentración colectiva de 35 a 55 por ciento en peso, y de preferencia por lo menos 45 por ciento en peso, que el proceso de tratamiento es muy eficiente y efectivo para remediar el H₂S y otros contaminantes en líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas, y el proceso de tratamiento incluye las etapas de adicionar una dosificación estándar de esta solución de tratamiento dentro de un intervalo de 0.25 a 6.0 ml / litro del líquido que se trata, de preferencia dentro de un intervalo

30 de 1.0 a 5.0 ml / litro del líquido que se trata, lo cual corresponde a aproximadamente 125 a 3000 ppm del o de los hidróxidos en el líquido que se trata, y permitir a la solución de tratamiento reaccionar con el líquido que se trata por un período de 15 minutos a 24 horas, y la aplicación de dosificaciones excesivamente altas de la solución de tratamiento a los líquidos tratados puede ser deseable en algunas situaciones, pero tienden a ocasionar que uno o más precipitados y similares se liberen del líquido

35 tratado, lo cual sería indeseable para la presente invención, etc. Algunos detalles adicionales de la solución de tratamiento y proceso de tratamiento, recientemente propuestos, se presentan a continuación.

[0036] Nuevamente, la cantidad de dosificación más apropiada u óptima de la solución de tratamiento recientemente propuesta, dentro del intervalo expuesto, variará en general con la escalabilidad lineal con base en unos cuantos factores. Dos factores importantes son los contaminantes particulares y los niveles de los contaminantes en los líquidos. Aunque el H_2S es el contaminante principal que típicamente debe remediarse en los líquidos que se tratan, tales como el petróleo crudo, puede ser necesario o deseable también remediar los otros contaminantes además de H_2S en los líquidos, y los otros contaminantes también pueden crear complicaciones para remediar el H_2S . En general, si el líquido que se trata es un petróleo crudo medio a ligero y la cantidad de H_2S es relativamente baja, por ejemplo, 20 ppm a 100 ppm, la tasa de dosificación más apropiada puede ser hacia el extremo inferior del intervalo estándar, mientras que si la cantidad de H_2S es relativamente alta, por ejemplo, 20,000 ppm a 40,000 ppm, la tasa de dosificación más apropiada puede ser hacia el extremo más alto del intervalo estándar, y las tasas de dosificación más apropiadas para cantidades intermedias de H_2S estarían en los valores intermedios en forma correspondiente del intervalo estándar.

[0037] Otro importante factor, particularmente con relación a ciertos líquidos a base de hidrocarburos, es la viscosidad de los mismos. La solución de tratamiento tiene características aceptables de migración cuando se adiciona a soluciones acuosas contaminadas o líquidos a base de hidrocarburos delgados de baja viscosidad, por ejemplo, líquidos con una gravedad API de 33° o más, y puede dispersarse fácilmente a lo largo de los líquidos después de adicionarse a los mismos, aunque los líquidos pueden calentarse y/o mezclarse para incrementar la tasa y/o uniformidad de dispersión, lo cual reducirá el tiempo de reacción requerido para remediar el H_2S . Para líquidos a base de hidrocarburos de viscosidad media con una gravedad API de aproximadamente 23° a 33° , el mezclado por agitación a velocidad baja a moderada, por ejemplo, 100 a 500 rpm, o de otra forma apropiada, y/o calentamiento a temperaturas debajo del punto de inflamabilidad de los líquidos, es de ayuda para dispersar la solución de tratamiento en los líquidos. Para líquidos a base de hidrocarburos altamente viscosos con una viscosidad API de 15° o menos, el calentamiento a temperaturas debajo del punto de inflamabilidad de los líquidos, junto con el mezclado, se requiere por lo general para dispersar apropiadamente la solución de tratamiento en los líquidos. Los diferentes tipos de líquidos de hidrocarburos incluyen petróleo crudo ligero (gravedad API $\geq 31.1^\circ$), petróleo crudo medio (gravedad API entre 23.3° y 31.1°), petróleo crudo pesado (gravedad API $< 23.3^\circ$), combustible para calderas (gravedad API aproximadamente 6°), combustible diésel (gravedad API aproximadamente 34°), etc. Los líquidos a base de hidrocarburos con una gravedad API de menos de 10° son más pesados que el agua, son extremadamente viscosos y se hundirán en el agua. En lo que respecta a las tasas de dosificación para la solución de tratamiento, si el líquido a base de hidrocarburos contiene 2,000 ppm o menos de H_2S , para líquidos a base de hidrocarburos de baja viscosidad (gravedad API de 33° o más) tales como el combustible diésel, una cantidad de dosificación más apropiada puede ser 1 a 2 ml / litro de líquido basado, mientras que para líquidos viscosos medios (gravedad API de 20° a 30°) tales como petróleo crudo ligero, medio o pesado, una cantidad de dosificación más apropiada puede ser 2 a 3.5 ml / litro del líquido a base de

hidrocarburos, y para líquidos a base de petróleo altamente viscosos (gravedad API de 15° o menos), tales como combustible para calderas, una cantidad de dosificación más apropiada puede ser de 5 a 6 ml / litro del líquido a base de hidrocarburos.

[0038] Hasta donde el tiempo de reacción lo permita, puede no haber restricción en ello y puede permitirse a la solución de tratamiento reaccionar durante cualquier tiempo adecuado, tal como 15 minutos a 24 horas, a una tasa de dosificación más apropiada con base en la concentración/cantidad del H₂S contenido en el líquido particular y la viscosidad (gravedad API) del líquido en un proceso de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores. Sin embargo, puede haber situaciones donde el tiempo de reacción es limitado, por ejemplo, se limita a una cantidad de tiempo requerida para transportar el líquido a base de hidrocarburos a un destino deseado para su descarga después de que la solución de tratamiento se ha adicionado al líquido, se limita con base en la productividad deseada para el proceso de tratamiento, etc. En estas situaciones, la cantidad de dosificación de la solución de tratamiento, que se adicionará al líquido en el proceso de tratamiento, puede incrementarse por arriba de la cantidad de dosificación estándar, por ejemplo, incrementarse a una cantidad que asegurará la remediación esencialmente completa del H₂S contenido en el líquido particular dentro del tiempo de reacción permitido. Por ejemplo, si un tiempo de reacción normal requerido para remediar totalmente el H₂S contenido en el líquido particular es de 2 horas, pero el tiempo de reacción permitido es de sólo 1 hora, una cantidad de dosificación más apropiada puede ser dos veces la de una cantidad de dosificación estándar determinada con base en la concentración/cantidad del H₂S contenido en el líquido particular y la viscosidad del líquido. Nuevamente, el mezclado y/o calentamiento del líquido tratado también reducirá típicamente el tiempo de reacción requerido.

[0039] De acuerdo con un estudio realizado por los presentes inventores, cuando un petróleo crudo que contenía aproximadamente 1000 ppm de H₂S se trató con una solución de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, que contenía NaOH como aproximadamente 99% de los hidróxidos totales en la misma, KOH como el otro 1% de los hidróxidos en la misma y una concentración de hidróxidos totales de aproximadamente 50% en peso en la solución, cuando se adicionó la solución de tratamiento en 0.25 ml / litro del petróleo crudo tomó aproximadamente 12 horas remediar o abatir el H₂S hasta aproximadamente 0 ppm mientras que, cuando se adicionó solución de tratamiento en 5 ml / litro del petróleo crudo tomó aproximadamente 30 minutos remediar el H₂S hasta aproximadamente 0 ppm. En otro estudio que involucraba el mismo petróleo crudo, se obtuvieron esencialmente los mismos resultados cuando la solución de tratamiento contenía KOH como aproximadamente 99% de los hidróxidos totales en la misma, NaOH como el otro 1% de los hidróxidos en la misma, y una concentración de hidróxidos totales de aproximadamente 50% en peso en la solución se utilizó en las mismas tasas de dosificación para tratar el petróleo crudo.

[0040] Un factor de complicación en el tratamiento de líquidos a base de hidrocarburos de origen natural, tales como el petróleo crudo, así como soluciones acuosas extraídas de la Tierra junto con petróleo crudo o gas natural, es el hecho de que estos líquidos típicamente tienen características

ampliamente variables que deben considerarse. Por ejemplo, incluso con relación a un pozo petrolero o pozo productor de gas natural determinado, el petróleo crudo y soluciones acuosas extraídos de los mismos tienen características que pueden variar en gran medida, por ejemplo, el petróleo crudo, extraído de un pozo determinado en un momento determinado en un día determinado, puede contener cantidades de H_2S así como diversos tipos y cantidades de otros contaminantes que son significativamente diferentes a los contenidos en el petróleo crudo extraído del mismo pozo en el mismo día pero en un momento diferente.

[0041] De acuerdo con un aspecto favorable de la solución de tratamiento y proceso de tratamiento recientemente propuestos, una combinación determinada o estándar de la solución de tratamiento puede utilizarse para tratar una amplia diversidad de diferentes líquidos, a base de hidrocarburos o de agua, y para tratar estos líquidos que tienen características ampliamente variables. Por ejemplo, la adición de una cantidad de dosificación de la solución de tratamiento dentro de la mitad superior del intervalo de dosificación estándar, o incluso la adición de una cantidad de dosificación moderadamente excesiva arriba del intervalo de dosificación estándar, por lo general asegurará que el H_2S y otros contaminantes se remediarán hasta niveles aceptables, pero no afectará de manera perjudicial el líquido tratado en ningún grado significativo. De este modo, puede ser favorable y/o conveniente adicionar estas cantidades de dosificación de una combinación estándar, la solución de tratamiento, a un líquido determinado para garantizar que el H_2S , y otros contaminantes en el líquido, se remediarán suficientemente hasta niveles aceptables, en lugar de analizar cuidadosamente el líquido dado y determinar una dosificación más apropiada de la solución de tratamiento con base en el análisis. Aunque el costo del tratamiento puede incrementarse dado que se utiliza solución de tratamiento adicional, el costo adicional puede ser aceptable en algunas situaciones. Por otro lado, un objeto de la presente invención es evitar la formación y liberación de precipitados a partir de líquidos tratados, con lo cual las cantidades de dosificación altamente excesivas deben evitarse en general, y puede ser deseable también incrementar las cantidades de dosificación del o de los ácidos orgánicos y/o MEA cuando se incrementa la cantidad de dosificación del o de los hidróxidos cuando se trata un líquido.

[0042] Aunque hay muchos compuestos comunes diferentes del hidróxido (OH^-), que pueden utilizarse en la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta, muchos de estos tienen características indeseables asociados con ello, incluyendo el que pueden introducir otros contaminantes en los líquidos tratados, lo cual puede requerir una o más etapas de remediación adicionales, un alto costo, etc. Por ejemplo, el hierro, otros metales, el calcio, bario y los cloruros interfieren con el calor y desintegración en los procesos de refinación y tendrían que retirarse del petróleo crudo tratado antes de que se refine. Por otro lado, el sodio, potasio, magnesio y manganeso se permiten en los procesos de refinación, siempre y cuando el contenido no sea muy alto, por lo que los hidróxidos de estos elementos podrían ser apropiados si la solución de tratamiento se utiliza para tratar petróleo crudo. Por ejemplo, un estudio realizado mostró que, para petróleo crudo con una concentración de inicio de aproximadamente 8 ppm de Na y aproximadamente 1000 ppm de H_2S , después del tratamiento al utilizar la solución de

tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores en 3 ml / litro del petróleo crudo, las concentraciones finales fueron de aproximadamente 40 ppm de Na y 0 ppm de H₂S. El sodio no tiene efectos adversos en el proceso de refinación de petróleo crudo siempre y cuando la concentración del sodio sea por lo general de ≤ 250 ppm. El hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) e hidróxido de manganeso (Mn(OH)₂, Mn(OH)₄) son algunos otros hidróxidos adecuados para su uso en la solución de tratamiento recientemente propuesta cuando se trata petróleo crudo. Para tratar soluciones acuosas contaminadas, hay menos restricciones sobre sus hidróxidos que pueden incluirse en la solución de tratamiento recientemente propuesta, aunque el costo típicamente es una importante consideración, y el hidróxido de sodio e hidróxido de potasio son de costo relativamente bajo.

[0043] El uso de una combinación de hidróxidos es favorable para reaccionar de manera más completa y remediar la mayor parte o la totalidad de los sulfuros en los líquidos a base de hidrocarburos y soluciones acuosas contaminadas, haciéndose notar que hay más de 300 tipos de sulfuros y el NaOH no es el hidróxido más adecuado para tratar cada uno de los diferentes sulfuros. Por supuesto, el ácido sulfhídrico H₂S es por mucho el principal contaminante que debe remediarse. El hidróxido de potasio (KOH), por ejemplo, es más efectivo que el hidróxido de sodio para reaccionar con algunas especies de sulfuros. Por tanto, si la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores contiene cierta cantidad de hidróxido de potasio (KOH), junto con el hidróxido de sodio, la solución de tratamiento logra una reacción más completa con la totalidad del azufre contenido en los líquidos a base de petróleo, en comparación con sólo utilizar una solución de tratamiento de hidróxido de sodio. Por ejemplo, la solución de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta, puede contener una combinación de 50 a 99.9 partes de NaOH:0.1 a 50 partes de KOH, a una concentración de hidróxidos totales de 35 a 55 por ciento en peso en la solución de tratamiento, y de preferencia por lo menos 45 por ciento en peso en la solución de tratamiento.

[0044] También, las soluciones acuosas de diferentes hidróxidos se congelarán a diferentes temperaturas, incluso si las soluciones tienen las mismas concentraciones colectivas de los diferentes hidróxidos, y esto puede ser una consideración importante. Por ejemplo, si el proceso de tratamiento debe conducirse a temperaturas ambientales cercanas, en o debajo de 0 °C, puede ser deseable utilizar una solución de tratamiento que contiene una concentración alta colectiva de 35 a 55 por ciento en peso, y de preferencia por lo menos 45 por ciento en peso, de uno o más hidróxidos, en donde la solución de tratamiento tiene una temperatura de congelación debajo de la temperatura ambiental, con el fin de evitar cualquier complicación relacionada con la temperatura, tal como congelación o gelificación de la solución de tratamiento y/o líquido tratado, por ejemplo, una solución de tratamiento que contiene KOH como el hidróxido primario tiene una temperatura de congelación menor a la de una solución de tratamiento que contiene NaOH como el hidróxido primario en al menos 10 °C.

[0045] La solución de tratamiento recientemente propuesta puede incluir otros componentes, nuevamente dependiendo de la presencia de otros contaminantes en los líquidos tratados que deben remediarse, así como de los resultados deseados del proceso de tratamiento. Estos otros componentes

también pueden incluirse en la solución de tratamiento y proceso de tratamiento, de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, una pequeña cantidad de un silicato, tal como silicato de potasio, puede adicionarse a esta solución de tratamiento para proporcionar una función antibacteriana, lo cual puede ser deseable para eliminar microbios, incluyendo microbios que asimilan azufre. Por ejemplo, también pueden adicionarse 2 a 10 ml de una solución acuosa de silicato de potasio, que contiene 29 a 45 por ciento en peso de silicato de potasio en agua, por litro de la solución de tratamiento recientemente propuesta que contiene una alta concentración de uno o más hidróxidos, y luego la solución de tratamiento que contiene el o los hidróxidos y silicato de potasio puede adicionarse al líquido que se trata a tasas de dosificación apropiadas dentro del intervalo de dosificación estándar expuesto. Alternativamente, pueden adicionarse cantidades de dosificación apropiadas de la solución de silicato de potasio y solución de tratamiento al líquido que se trata. El silicato de potasio se presenta en diversas relaciones proporcionales de $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$, pero a menudo se representa como K_2SiO_3 .

[0046] Otro agente o agentes antibacterianos apropiados pueden utilizarse además o como alternativa a los silicatos, lo que depende del líquido particular que se trata. Por ejemplo, puede adicionarse bario (Ba) en una cantidad de ≤ 100 ppm del líquido que se trata, ya sea un líquido a base de hidrocarburos o solución acuosa, y proporcionará una función antibacteriana. El bario tiende a ser más apropiado para su uso con líquidos a base de hidrocarburos más ligeros, incluyendo combustible diésel, y para tratar soluciones acuosas contaminadas, mientras el silicato de potasio tiende a ser más apropiado para su uso con líquidos a base de hidrocarburos más pesados, incluyendo petróleo crudo. También el bario se prohíbe en líquidos a base de hidrocarburos que deben refinarse, dado que el bario tiene un efecto adverso sobre el proceso de refinación. Por lo tanto, el bario no se prefiere en la práctica de la presente invención cuando se tratan líquidos a base de hidrocarburos, tales como el petróleo crudo.

[0047] Otro componente que puede incluirse o utilizarse con la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores es el bisulfito de sodio (NaHSO_3). Cuando se adiciona a una concentración relativamente baja, por ejemplo, 0.001 a 0.05 ppm / litro del líquido que se trata, el bisulfito de sodio es muy efectivo para desplazar los gases disueltos, tales como el metano (CH_4), contenidos en las soluciones acuosas contaminadas, dado que estos líquidos se tratan y transportan mediante un camión cisterna, oleoducto o de otra manera, por lo que el gas desplazado puede capturarse, recolectarse y venderse. Esto, por supuesto, es muy deseable y favorable. De este modo, por ejemplo, si el agua residual contaminada, producida u obtenida cuando se extrae metano/gas natural de un pozo contiene 5% en volumen de metano/gas natural disuelto en ello, esto puede representar una cantidad significativa de metano/gas natural que puede recuperarse, e incrementa favorablemente la producción total del pozo. Una solución acuosa de bisulfito de sodio puede estar altamente concentrada, por ejemplo, 70 a 90% p/p, y puede adicionarse a la solución de tratamiento recientemente propuesta a una tasa apropiada para lograr una concentración de 0.001 a 0.05 ppm / litro del líquido que se trata. Aunque la adición de bisulfito de sodio puede ser particularmente adecuada para tratar soluciones acuosas, también puede adicionarse a una solución de tratamiento utilizada para tratar líquidos a base de hidrocarburos.

Significativamente, sin embargo, si debe utilizarse bisulfito de sodio en el tratamiento de petróleo crudo u otros líquidos a base de hidrocarburos, debe adicionarse en forma hidratada, ya sea en polvo o líquido, para funcionar con eficiencia.

[0048] Adicionalmente, los líquidos a base de hidrocarburos, tales como el petróleo crudo y soluciones acuosas contaminadas, tienden a tener diversas impurezas y diversas cantidades de impurezas, muchas de las cuales deben remediarse junto con el H₂S y otros contaminantes que contienen azufre. Estas impurezas incluyen amoníaco (NH₃), dióxido de carbono en gas (CO₂), así como diversas impurezas sólidas incluyendo materia orgánica muerta/en descomposición, sólidos suspendidos totales (TSS) o “trapo”, lo cual típicamente incluye diversos minerales y otra materia inorgánica que se une a los hidrocarburos, sedimento asentado y agua (BSW), metales pesados, etc. El amoníaco acumulado puede descargarse como gas a partir del líquido que se trata, el cual es tóxico e indeseable. Para remediar el amoníaco, el pH de los líquidos tratados puede ajustarse a un nivel tal como 8.5 a 7.0, en el cual el amoníaco se convierte al ión amonio (NH₄⁺) y, en consecuencia, previene que el amoníaco se libere en forma de gas. Este nivel de pH es consistente con el proceso de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta, por ejemplo, a las tasas de dosificación estándar de la solución de tratamiento, el pH del petróleo crudo tratado se incrementa a aproximadamente 7.0. Sin embargo, la reducción del pH de la solución de tratamiento también puede afectar las reacciones entre el hidróxido y el H₂S. A un pH debajo de 7.0, los iones S²⁻ en el líquido se convierten a iones HS⁻, lo cual es una etapa más cerca del H₂S, por lo que puede haber más H₂S residual en el líquido cuando el pH se ajusta por debajo y menos H₂S residual en el líquido cuando el pH se ajusta por arriba. Por supuesto, la remediación del H₂S es un enfoque primario de la invención, y normalmente sería un factor primario en la determinación del pH apropiado para el líquido tratado. También debe hacerse notar que sobredosificar significativamente con la solución de tratamiento recientemente propuesta puede incrementar el pH por arriba de 9 y, de este modo, se incrementa el riesgo de producir más amoníaco en gas, así como de dar lugar a que se forme y libere uno o más precipitados. Por tanto, esta es otra razón por la cual la tasa de dosificación para la solución de tratamiento recientemente propuesta debe mantenerse dentro de un intervalo estándar con relación a la presente invención. Una estrategia alternativa para remediar el amoníaco en los líquidos que se tratan es retirar el amoníaco de la porción acuosa del líquido mediante un proceso de intercambio iónico.

[0049] Si el petróleo crudo es el líquido que se trata y contiene una cantidad apreciable de dióxido de carbono (CO₂), esto puede afectar al proceso de tratamiento dado que el o los hidróxidos contenidos en la solución de tratamiento recientemente propuesta pueden reaccionar con dióxido de carbono en presencia de cantidades traza de agua de acuerdo con la siguiente ecuación (3), con lo cual puede ser necesario utilizar una cantidad adicional del o de los hidróxidos para tratar el petróleo crudo, por ejemplo, al incrementar la cantidad de dosificación de la solución de tratamiento recientemente propuesta adicionada al petróleo crudo.



[0050] En lo que respecta a las impurezas de trapo en los líquidos que se tratan, estas pueden retirarse convenientemente y con eficiencia de los líquidos al utilizar la misma solución de tratamiento y procesos de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, como se utiliza para hacerse reaccionar con el H_2S y otros compuestos que contienen azufre en los líquidos. Como se expone en PCT/US2018/050913, sin embargo, esto puede involucrar una mayor tasa de dosificación de la solución de tratamiento recientemente propuesta, en comparación con la tasa de dosificación estándar para remediar el H_2S y otros compuestos de sulfuro, y/o adicionar otras sustancias que ocasionarán la formación de precipitados o similares, por ejemplo, componentes tales como cloruro férrico ($FeCl_3$) y/o polímeros iónicos. Por ejemplo, la adición de 2 a 5 veces la tasa de dosificación estándar, de la solución de tratamiento recientemente propuesta, al líquido a base de hidrocarburos, por lo general ocasionará que los compuestos que contienen azufre remediados, impurezas de trapo y otras impurezas restantes, permanezcan en el líquido a base de hidrocarburos tratado para precipitar a partir del líquido si así se desea, mientras la adición de cloruro férrico ($FeCl_3$) y/o polímeros iónicos al líquido tratado puede ocasionar floculación que atrapa/aglutina los contaminantes y ocasiona que precipiten a partir de los líquidos tratados. Por supuesto, la formación de precipitados sería contraria a uno de los objetos de la presente invención, la cual funciona para mantener los compuestos que contienen azufre remediados y otros contaminantes, en el líquido tratado, por cierto período sin formación de precipitados, incrustaciones o similares.

[0051] De igual modo, un proceso de tratamiento ejemplar, de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, puede incluir las etapas adicionales de recolectar, descargar y tratar cualquier precipitado y/o gas generado por las reacciones entre la solución de tratamiento y los líquidos a base de hidrocarburos. Nuevamente, sin embargo, un aspecto importante de un proceso de tratamiento al utilizar una solución de tratamiento modificada, de acuerdo con la presente invención, es que sustancialmente no se generarán precipitados, incrustaciones o similares por los líquidos remediados mientras los líquidos se tratan, transportan y almacenan por un período predeterminado, tal como 30 minutos a uno o más días. Por tanto, un proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención normalmente no debe requerir ninguna etapa de recolección, descarga y tratamiento de ningún precipitado liberado de los líquidos tratados, dado que no deben generarse este o estos precipitados, incrustaciones o similares.

(II) La solución de tratamiento y proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención

[0052] Nuevamente, el proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención incluirá el uso de una dosificación de la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta, dentro del intervalo estándar expuesto, para remediar con eficiencia el H_2S y otros contaminantes en los líquidos hasta niveles seguros aceptables, esencialmente de la misma manera que se expone en PCT/US2018/050913, pero además involucra el uso de una o más sustancias adicionales para asegurar que no se genere o libere uno o más precipitados, incrustaciones y similares a partir de los líquidos tratados, mientras los líquidos se tratan, transportan y almacenan por períodos de horas, días y semanas,

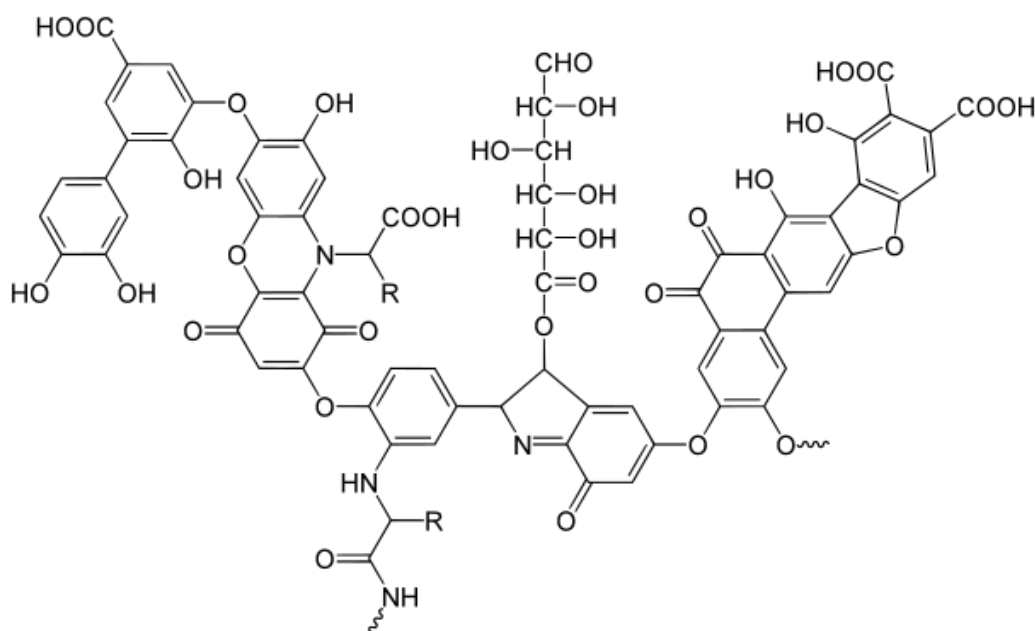
y sin dar lugar a ningún problema significativo para el líquido tratado. El proceso de tratamiento que involucra la adición de la solución de tratamiento recientemente propuesta, dentro del intervalo de dosificación estándar a un líquido contaminado, típicamente puede generar poco o ningún precipitado, incrustaciones y similares pero, para asegurar este resultado, el proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención incluye el uso de una o más sustancias adicionales junto con una dosis de la solución de tratamiento recientemente propuesta dentro del intervalo de dosificación estándar.

[0053] La o las sustancias adicionales, a utilizarse junto con la solución de tratamiento recientemente propuesta de acuerdo con la modalidad ejemplar de la presente invención, pueden incluir principalmente uno o más ácidos orgánicos tales como ácido fúlvico y ácido húmico. En el proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, el o los ácidos orgánicos pueden adicionarse al líquido que se trata en una cantidad colectiva apropiada que resultará en una concentración normal de 0.01 a 10 ppm y de preferencia 0.1 a 3.0 ppm en el líquido, si el líquido tratado es un líquido a base de hidrocarburos o una solución acuosa contaminada. Dentro de este intervalo, la tasa de dosificación más apropiada del o de los ácidos orgánicos, como la tasa de dosificación más apropiada de la solución de tratamiento recientemente propuesta, depende en gran medida de los mismos tres factores expuestos con relación a la determinación de la cantidad de dosificación más apropiada de la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores, es decir, 1) la cantidad de H₂S y otros contaminantes que contienen azufre en el líquido que se trata; 2) la viscosidad del líquido; y 3) la cantidad del tiempo permitido para hacer reaccionar la solución de tratamiento con el líquido que se trata, aunque el calentamiento y/o mezclado del líquido que se trata reducirá la viscosidad del líquido y también reducirá la cantidad del tiempo requerido para remediar apropiadamente el H₂S y otros contaminantes en el líquido. La cantidad de dosificación del o de los ácidos orgánicos es sustancialmente escalable de manera lineal dentro del intervalo expuesto con base en estos factores.

[0054] El o los ácidos orgánicos, utilizados de acuerdo con la presente invención, reaccionan y/o se unen con los compuestos que contienen azufre, incluyendo los expuestos y remediados al hacerse reaccionar con NaOH u otro u otros hidróxidos en la solución de tratamiento recientemente propuesta, y esencialmente se mantienen todos en el líquido tratado en lugar de descargarse desde el mismo como gases, uno o más precipitados, incrustaciones o similares. Es posible que una pequeña cantidad de los compuestos de sulfuro remediados pueda liberarse de los líquidos tratados como gas, tal como dióxido de azufre, o como precipitado, tal como un sulfato, cuando el o los ácidos orgánicos se adicionan a las concentraciones normales expuestas, pero la pequeña cantidad por lo general no es significativa. Más aún, si no se desea que una cantidad de uno o más precipitados, gases, incrustaciones y similares se genere a partir del líquido tratado, la cantidad del o de los ácidos orgánicos adicionados en el proceso de tratamiento puede incrementarse por arriba de la concentración expuesta, por ejemplo, incrementarse en 10 a 50%. En forma muy importante, los líquidos tratados no se afectan de manera perjudicial por el proceso de tratamiento en ningún grado significativo, por ejemplo, los compuestos de sulfuro remediados en su mayor parte permanecen en los líquidos tratados, pero en forma de otros compuestos azufrados

que no son tóxicos o altamente peligrosos, a diferencia del H_2S antes de la remediación.

[0055] El ácido fúlvico en realidad es una familia de ácidos orgánicos, pero típicamente puede identificarse como ácido 1H,3H-pirano[4,3-b][1]benzopirano-9-carboxílico, 4,10-dihidro-3,7,8-trihidroxi-3-metil-10-oxo-; ácido 3,7,8-trihidroxi-3-metil-10-oxo-1,4-dihidropirano[4,3-b]cromeno-9-carboxílico, con una fórmula química promedio de $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$ y pesos moleculares típicamente en un intervalo de 100 a 10,000 g/mol. Un poco similar, el ácido húmico es una mezcla de varias moléculas, algunas de las cuales se basan en un motivo de núcleos aromáticos con sustituyentes fenólicos y carboxílicos, enlazados en conjunto, y la ilustración a continuación muestra una estructura típica. El peso molecular (tamaño) del ácido húmico típicamente es mucho mayor que el del ácido fúlvico, y puede variar de 50,000 a más de 500,000 g/mol.



El o los ácidos orgánicos pueden adicionarse a la solución de tratamiento, de acuerdo con la presente invención, en forma de polvo, por ejemplo, un polvo que contiene 70 a 100% en peso del o de los ácidos orgánicos, o en una solución acuosa, por ejemplo, una solución acuosa que contiene 1 a 40% en volumen del o de los ácidos orgánicos.

[0056] Otra sustancia que puede utilizarse en los procesos de tratamiento, de acuerdo con la presente invención, es la monoetanolamina o MEA (C_2H_7NO). La MEA es un compuesto orgánico líquido y una base débil. La MEA funciona como desincrustador y también es más efectiva en la remediación de algunas especies de compuestos azufrados que el o los hidróxidos en la solución de tratamiento recientemente propuesta, por lo que el proceso de tratamiento, de acuerdo con una modalidad ejemplar de la presente invención, logra una remediación más completa de diversas especies de compuestos que contienen azufre. Una cantidad apropiada de la MEA, a utilizarse en el proceso de tratamiento, típicamente corresponderá a una concentración de 0.5 a 15 ppm, y de preferencia 1.0 a 10 ppm, de la MEA en el líquido a base de hidrocarburos o solución acuosa que se trata. Dentro de este intervalo, la

tasa de dosificación más apropiada de la MEA, nuevamente, depende en gran medida de los mismos factores que se exponen con relación al o a los ácidos orgánicos y la solución de tratamiento recientemente propuesta, y la cantidad de dosificación de la MEA es escalable sustancialmente de manera lineal dentro del intervalo expuesto con base en estos factores. La MEA puede utilizarse, en el proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, directamente a una concentración de 100%.

[0057] En el proceso de tratamiento de la presente invención, hay algunas consideraciones adicionales en relación con la MEA. Por una lado, la MEA reacciona de manera exotérmica con los hidróxidos tales como el NaOH, también utilizado en el proceso de tratamiento, por lo que es deseable no incluir una cantidad excesiva de MEA en el proceso de tratamiento, dado que hacerlo puede volverse contraproducente para la función pretendida de los hidróxidos para hacerse reaccionar con H₂S para remediar el mismo. La MEA también puede reaccionar con dióxido de carbono (CO₂), de acuerdo con la siguiente reacción reversible



En cualquier medida en que la MEA reaccione con el dióxido de carbono en un líquido tratado, esto puede reducir la cantidad de reacciones indeseables que involucran el o los hidróxidos que también se utilizan en el proceso de tratamiento, es decir, las reacciones entre la MEA y el o los hidróxidos y las reacciones entre el dióxido de carbono y el o los hidróxidos, de acuerdo con la ecuación (3) arriba. La cantidad de dióxido de carbono en el líquido que se trata también puede ser un factor importante si la cantidad es significativa, y puede ser deseable incrementar la cantidad de dosificación de la MEA con base en el contenido de dióxido de carbono en el líquido tratado, para líquidos que contienen una cantidad relativamente alta de dióxido de carbono.

[0058] Otro componente opcional que puede incluirse en la solución de tratamiento y proceso de tratamiento de la presente invención es un agente anticongelación o antigelificación, el cual puede ser deseable cuando se tratan líquidos a base de hidrocarburos tales como petróleo crudo, particularmente a temperaturas frías de 0 °C y menores, dado que otro u otros componentes utilizados en la solución de tratamiento y proceso de tratamiento, de acuerdo con las modalidades de la presente invención, pueden ocasionar congelación o gelificación en los líquidos a base de hidrocarburos tratados a estas temperaturas. Por ejemplo, el agua en la solución de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores en PCT/US2018/050913, que se genera por las reacciones entre el o los hidróxidos, H₂S y otros contaminantes en los líquidos tratados, y los ácidos orgánicos, pueden ocasionar gelificación en el petróleo crudo tratado. Aunque el petróleo crudo tratado puede calentarse para prevenir esta gelificación, no siempre es posible o práctico calentar el petróleo crudo tratado. En estas situaciones, la adición de un agente antigelificación puede ser la manera más apropiada de prevenir la gelificación del petróleo crudo. Un grupo apropiado de agentes antigelificación es el de los líquidos hidrocarbonados de bajo peso molecular, incluyendo hexano y ciclohexano, los cuales pueden adicionarse a los líquidos a base de hidrocarburos que se tratan a una tasa de dosificación de 10% en volumen a 25% en volumen,

del volumen total colectivo de todos los otros componentes que se adicionan a los líquidos a base de hidrocarburos que se tratan, de acuerdo con el proceso de tratamiento de la presente invención. De este modo, por ejemplo, en un proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, si un gran volumen de petróleo crudo se trata al utilizar 321.76 litros (85 galones) de la solución de tratamiento, de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores en PCT/US2018/050913, junto con 37.854 litros (10 galones) del o de los ácidos orgánicos y 18.927 litros (5 galones) de MEA, para un volumen total de los otros componentes igual a 378.541 litros (100 galones), 37.854 a 94.635 litros (10 a 25 galones) de hexano o ciclohexano también pueden adicionarse al petróleo crudo como agente antigelificación, como parte del proceso de tratamiento.

[0059] Una alternativa para prevenir la congelación o gelificación de los líquidos a base de hidrocarburos en el proceso de tratamiento de la presente invención, y como se expone arriba, es seleccionar el o los hidróxidos utilizados en la solución de tratamiento de acuerdo con la reciente propuesta de los inventores, de tal modo que esa solución de tratamiento tendrá una temperatura de congelación debajo de la temperatura ambiental a la cual se conduce el proceso de tratamiento. Por ejemplo, en un proceso de tratamiento en que se trata petróleo crudo, si la solución de tratamiento recientemente propuesta contiene cantidades aproximadamente iguales de NaOH y KOH, a una concentración colectiva de aproximadamente 50% en peso de la solución de tratamiento, los componentes de este petróleo crudo tratado comenzarán a gelificar a aproximadamente 0 °C a -5 °C, mientras que si el mismo petróleo crudo se trata al utilizar una solución de tratamiento que contiene NaOH y KOH, en una relación proporcional de 19:1 a una concentración colectiva de aproximadamente 50% en peso de los componentes de la solución de tratamiento de este petróleo crudo tratado, comenzará a gelificar a aproximadamente 5 °C.

[0060] En el proceso de tratamiento de acuerdo con las modalidades ejemplares de la presente invención, las cantidades apropiadas de la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores para tratar líquidos contaminados y el o los componentes adicionales que previenen la formación de uno o más precipitados, incrustaciones y similares, y cualquier agente anticongelación o antigelificación, pueden adicionarse por separado a los líquidos que se tratan o, alternativamente, uno o más de los componentes adicionales pueden adicionarse a la solución de tratamiento recientemente propuesta para formar una solución de tratamiento modificada, que entonces se adiciona en una dosificación apropiada a los líquidos que se tratan. La estrategia alternativa es más conveniente como cuestión práctica, dado que la solución de tratamiento modificada puede prepararse de antemano en cualquier ubicación conveniente, transportarse en un solo recipiente a otra ubicación donde se adiciona al líquido que se trata, y permite a todos los componentes adicionarse simultáneamente al líquido que se trata. Aunque algunos de los diversos componentes pueden reaccionar entre sí en esta solución de tratamiento modificada antes de adicionarse al líquido que se trata, la cantidad de estas reacciones es pequeña y esto no reduce significativamente la efectividad del proceso de tratamiento en comparación con un proceso de tratamiento en el cual cada uno de los diversos componentes se adiciona por

separado al líquido que se trata. De este modo, por ejemplo, pueden adicionarse cantidades apropiadas del o de los ácidos orgánicos, la MEA y/o el agente antigelificación a un volumen determinado de la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores, con el fin de formar una solución de tratamiento modificada por lo que, cuando una cantidad de la solución de tratamiento modificada se
5 adiciona luego a un volumen determinado del líquido que se trata, cada uno de los componentes estará a la tasa de dosificación apropiada para el volumen determinado del líquido tratado.

[0061] Una solución de tratamiento modificada ejemplar, de acuerdo con la presente invención, puede formarse al combinar 1 a 15 ml de una solución acuosa que contiene 5% en volumen del o de los ácidos orgánicos en agua, y 0.05 a 0.5 ml de MEA por litro de la solución de tratamiento recientemente
10 propuesta que contiene una concentración de hidróxidos totales de 35 a 55 por ciento en peso y, de preferencia, por lo menos de 45 por ciento en peso, en agua. La solución de tratamiento modificada puede entonces adicionarse a los líquidos que se tratan a las tasas de dosificación apropiadas, lo cual puede corresponder sustancialmente al intervalo de dosificación estándar, como se expone con relación al proceso de tratamiento recientemente propuesto de los inventores, es decir, un intervalo de 0.25 a 6.0
15 ml / litro del líquido que se trata, de preferencia dentro de un intervalo de 1.0 a 5.0 ml / litro del líquido que se trata, haciendo notar que las cantidades del o de los ácidos orgánicos y MEA, que se combinan con la solución de tratamiento recientemente propuesta en la formación de una solución de tratamiento modificada, ascienden a aproximadamente 1% de la solución de tratamiento modificada. La cantidad comparativamente pequeña, del o de los ácidos orgánicos incluidos en la solución de tratamiento
20 modificada, no cambia sustancialmente las características básicas impartidas por la cantidad mucho mayor del o de los hidróxidos, y la solución de tratamiento modificada tendrá un pH que corresponde sustancialmente al de la solución de tratamiento que no incluye el o los ácidos orgánicos, por ejemplo, 13 a 14, y la solución de tratamiento modificada incrementará el pH de los líquidos que se tratan hasta esencialmente la misma magnitud que la solución de tratamiento recientemente propuesta que no incluye
25 el o los ácidos orgánicos.

[0062] Nuevamente, las principales ventajas importantes, logradas con el proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención, son la eficiente remediación del H_2S y otros contaminantes en los líquidos que se tratan hasta niveles seguros aceptables, mientras se previene que uno o más precipitados, incrustaciones y similares se generen y liberen de los líquidos tratados mientras los líquidos
30 se tratan, transportan y almacenan por períodos de horas, días y semanas, y sin afectar de manera perjudicial los líquidos tratados. Para evitar la formación de uno o más precipitados, incrustaciones y similares, la cantidad de la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores, utilizada en el proceso de tratamiento, debe conservarse dentro del intervalo estándar expuesto en este documento, dado que la adición de una cantidad excesiva de la solución de tratamiento recientemente
35 propuesta tiende a promover la formación de uno o más precipitados, incrustaciones y similares. Cuando el proceso de tratamiento de la presente invención involucra el uso de una solución de tratamiento modificada tal como se expone arriba, incluso si la cantidad de la solución de tratamiento modificada

adicionada / litro de un líquido tratado se incrementa más allá del intervalo de dosificación estándar, las cantidades del o de los ácidos orgánicos y MEA se incrementan proporcionalmente junto con la cantidad del o de los hidróxidos en la solución de tratamiento modificada y aún funcionarán normalmente para asegurar que sustancialmente no se formará uno o más precipitados, incrustaciones o similares a partir de los líquidos tratados mientras se tratan, transportan y/o almacenan por un período, aún cuando la dosificación incrementada del o de los hidróxidos adicionados en el proceso de tratamiento pueda de otro modo normalmente tender a generar uno o más precipitados, incrustaciones o similares en los líquidos tratados si el o los ácidos orgánicos y MEA tampoco se presentaran.

[0063] Por supuesto, también es posible incrementar por separado la cantidad del o de los ácidos orgánicos y/o MEA adicionados en la solución de tratamiento modificada de acuerdo con la presente invención, sin incrementar la cantidad del o de los hidróxidos y otros componentes. Por ejemplo, si un líquido tratado, tal como petróleo crudo, tiene una concentración particularmente alta de H_2S o el petróleo tratado debe transportarse o almacenarse por un período prolongado, por ejemplo, 1 a 3 meses, una o más cantidades adicionales del o de los ácidos orgánicos y/o MEA, por arriba de los intervalos de dosificación normales antes expuestos, pueden adicionarse al líquido tratado para asegurar mejor que uno o más precipitados, incrustaciones o similares no se liberarán del líquido tratado durante el período prolongado. Esto típicamente no crearía problema alguno para el líquido tratado, aunque podría incrementar un poco el costo del proceso de tratamiento.

Ejemplos de procesos de tratamiento de acuerdo con la presente invención

[0064] Lo siguiente son algunos ejemplos de procesos de tratamiento al utilizar una solución de tratamiento de acuerdo con la presente invención. Un primer grupo de diez (10) ejemplos se presenta en la Tabla 1 a continuación, en donde diferentes cantidades de una solución de tratamiento modificada, de acuerdo con la presente invención, se adicionaron a 100 ml de un petróleo crudo que tenía una gravedad API de 34 y que contenía 40,000 ppm de H_2S , mientras el petróleo crudo se mezclaba a 300 rpm a una temperatura de 21 °C. En la solución de tratamiento modificada, utilizada en estos ejemplos, se combinó una gran cantidad principal de la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores y cantidades menores de ácido fúlvico y MEA, de tal modo que la solución modificada contenía, por litro: aproximadamente 50% en peso colectivamente de NaOH y KOH, con el NaOH dando cuenta de aproximadamente 49.5% en peso y el KOH dando cuenta de aproximadamente 0.5% en peso; 0.1% en peso de silicato de potasio K_2SiO_3 ; 1.0% en peso de ácido fúlvico que tiene una fórmula molecular de $C_{14}H_{12}O_8$ y un peso molecular de 308.2 g/mol; y 0.3% en peso de MEA. El mezclado tuvo un efecto insignificante sobre el volumen del o de los precipitados producidos. Los diversos componentes de la solución de tratamiento se combinaron antes de adicionarse al petróleo crudo en cada uno de los Ejemplos.

[0065] **Tabla 1**

Ejemplo No.	Cantidad de dosificación	Tiempo de reacción	Cantidad residual de H_2S	Cantidad de precipitado*
1	0.1 ml	45 minutos		0.0 ml

2	0.3 ml	45 minutos		0.0 ml
3	0.5 ml	45 minutos		0.0 ml
4	0.8 ml	45 minutos		5.0 ml
5	1.0 ml	45 minutos		7.5 ml
6	0.1 ml	30 minutos	30 ppm	
7	0.3 ml	30 minutos	12 ppm	
8	0.5 ml	30 minutos	5 ppm	
9	0.8 ml	30 minutos	3 ppm	
10	1.0 ml	30 minutos	0 ppm	

* El precipitado es un líquido amarillo fuerte que dio positivo para azufre elemental, sin materia sólida.

[0066] Como se muestra en la Tabla 1, aún cuando la cantidad de H₂S en el petróleo crudo fue moderadamente alta a 40,000 ppm, la efectividad en la remediación del H₂S en general fue efectiva. A una dosificación de 0.1 ml de la solución de tratamiento, el contenido de H₂S se redujo en gran medida hasta 30 ppm, y el contenido de H₂S se redujo progresivamente más a 5 ppm con una dosificación de 0.5 ml, y a 0 ppm de H₂S cuando se adicionó una dosificación de 1.0 ml de la solución de tratamiento. Por otro lado, no se formó uno o más precipitados hasta que la tasa de dosificación se incrementó a 0.8 ml, lo cual corresponde a 8 ml / litro del petróleo crudo, y se encuentra por arriba del límite superior de 6 ml de la tasa de dosificación estándar para la solución de tratamiento recientemente propuesta de los inventores. Más aún, los tiempos de reacción fueron moderadamente cortos aún cuando el líquido tratado se mezcló, lo cual normalmente reduciría el tiempo requerido para hacer reaccionar completamente la solución de tratamiento con el H₂S en el petróleo crudo. Si no hay restricción sobre la cantidad del tiempo permitido para hacer reaccionar la solución de tratamiento, de acuerdo con la presente invención, con el H₂S en el petróleo crudo, una menor cantidad de la solución de tratamiento será suficiente para reducir el contenido de H₂S hasta 5 ppm o menos, por ejemplo, una dosificación de 2.5 ml puede haber sido suficiente para reducir el contenido de H₂S hasta 0 ppm si se hubiera permitido más tiempo.

Ejemplo 11

[0067] En este ejemplo, el líquido que se trató fue un destilado de petróleo hidrotratado ligero, con una gravedad API de 53° que contenía 40,000 ppm de H₂S en vapor (cuando se determina por ASTM D5705), 41 ppm de azufres mercaptanos (cuando se determina por UOP163) y 33 ppm de H₂S en líquido (cuando se determina por UOP163), mientras la misma formulación de la solución de tratamiento modificada se utilizó como en los Ejemplos 1 a 10, y se adicionó a una tasa de dosificación de 10 ml / litro del líquido que se trata (1% con base en el volumen). Todas las pruebas para este Ejemplo se realizaron por un laboratorio de pruebas principal acreditado. Los diversos componentes de la solución de tratamiento se combinaron antes de adicionarse al destilado de petróleo y, una vez adicionados, se dejaron migrar con naturalidad a través del destilado de petróleo sin mezclado alguno a una temperatura de aproximadamente 21 °C. El líquido tratado se probó en cuanto a su contenido de H₂S trece (13) minutos después de que la solución de tratamiento se adicionó al mismo, y los resultados mostraron 0 ppm de H₂S en vapor (cuando se determina por ASTM D5705), < 0.2 ppm de azufres mercaptanos (cuando se determina por UOP163) y < 1.0 ppm de H₂S en líquido (cuando se determina por UOP163).

Más aún, la misma muestra se almacenó por un mes calentado a temperaturas elevadas de tanto como 148 °C y nuevamente se probó en cuanto a su contenido de H₂S, lo cual mostró esencialmente los mismos resultados de 0 ppm de H₂S en vapor y casi 0 ppm de H₂S en el líquido, confirmando que la remediación de H₂S por el proceso de tratamiento no es reversible.

[0068] Se realizaron pruebas adicionales en el destilado de petróleo antes y después del tratamiento concerniente al contenido de sodio, así como HDST - distribución de hidrocarburos y productos finales ligeros totales. Estas pruebas mostraron: un incremento del contenido de sodio de 2 mg/kg antes del tratamiento a 40 mg/kg después del tratamiento, lo cual se encuentra dentro de los niveles aceptables; sin efectos adversos en la recuperación o residuo del destilado de petróleo, y repetibilidad ASTM apropiada para los métodos D7169 y D2887; y un ligero pero deseable incremento en los hexanos, pentanos y butanos de los productos finales ligeros totales (cuando se determina por ASTM método D7900). El laboratorio de pruebas principal que realizó las pruebas además comentó que: las pruebas se realizaron al utilizar los procedimientos más profundos, incluyendo ensayos sin purificar completos, destilaciones fraccionales completas, etc., y no observaron efectos negativos, diferencias o variaciones en el producto o fracciones, las fracciones se equilibraron, los puntos de ebullición de las fracciones se encontraban dentro de los requerimientos de repetibilidad, los productos finales ligeros totales mejoraron ligeramente y, en forma más importante, el H₂S permaneció mitigado después del paso del tiempo y el calentamiento a temperaturas elevadas.

Ejemplo 12

[0069] En este Ejemplo, la solución de tratamiento utilizada en los Ejemplos 1 a 11 se probó en cuanto a la capacidad de corrosión de los especímenes de aluminio y acero mediante el método de prueba UNECE Sección 37.4. La solución de tratamiento se adicionó a un petróleo crudo con una gravedad API de 33° que contenía 4,000 ppm de H₂S en vapor a una tasa de dosificación de 10 ml / litro del petróleo crudo (1% con base en el volumen), y se dejó migrar a través del petróleo crudo por 30 minutos. Luego los especímenes se sumergieron o se sumergieron a la mitad en el líquido tratado, o se expusieron a un gas del petróleo crudo tratado y, en cada caso, las pruebas duraron por 168 horas. La pérdida de masa de los especímenes se detectó después de 168 y, para cada espécimen probado, se detectó 0.0% de pérdida de masa. Esencialmente se encontró que el petróleo crudo, cuando se trataba con aproximadamente 1.5 veces la dosificación normal de la solución de tratamiento, no era corrosivo para los metales. Las pruebas también se condujeron para el petróleo crudo que se trató con dosificaciones más altas de la solución de tratamiento y, hasta que la cantidad de dosificación se incrementó a diez veces la cantidad de dosificación normal, los especímenes de aluminio comenzaron a mostrar cierta pérdida de masa después de 168 horas, por ejemplo, se carcomieron ligeramente.

[0070] La descripción precedente se ofrece solamente por claridad de comprensión, y no deben entenderse limitaciones innecesarias a partir de la misma, dado que las modificaciones dentro del alcance de la invención pueden ser evidentes para los expertos en la técnica y se abarcan dentro del alcance de la invención.