

P-35.614

Canadian patent 758.517
(Corres. to U.S. 384.804)

342321

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTES DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos
de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA CORROSION EN APARA-
TOS METALICOS PARA DESTILACION DE PETROLEO" (Clase In-
ternacional B01d C23g).

17.8.1967

- 1 -



La presente invención se refiere a un método para evitar o minimizar la corrosión destructiva del equipo metálico para refinación de petróleo. Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento para minimizar o evitar la corrosión del equipo de destilación de petróleo crudo, especialmente el alambique tubular de destilación atmosférica y el equipo de cabezas o condensador. Otro objeto de la invención es minimizar o evitar el ensuciamiento del equipo de tratamiento por deposición de compuestos inorgánicos indeseados, que están presentes en el crudo o son formados como resultado del tratamiento del crudo, con el fin de reducir la corrosión.

La mayoría de los petróleos crudos contienen numerosos constituyentes e impurezas, presentes de forma natural, que causarán una importante corrosión de los metales con que se construyen el equipo usual para refinación de petróleos. Estos materiales corrosivos o causantes de corrosión son muy variados, en ámbito y en composición. Se incluyen entre ellos materiales tales como agua, mezclada de forma natural o añadida durante la producción. Desde luego, con el agua se incluyen mezclas tales como salmuera. Otro agente particularmente molesto es el sulfuro de hidrógeno, que está disuelto tanto en el crudo como en cualquier agua que pueda ser hallada en el sistema. También hay oxígeno presente, disuelto tanto en el crudo y en el agua como en el aire que puede ser absorbido durante cualquier tratamiento o manipulación. El oxígeno es especialmente molesto, ya que despolariza las reacciones catódicas y por tanto aumenta las velocidades.



de corrosión del H_2S y ácido clorhídrico acuosos. El ácido clorhídrico que se halla en el sistema es generado por la hidrólisis a alta temperatura (más de $93^{\circ}C$), de los cloruros de magnesio y calcio que están contenidos en la fase acuosa.

Respecto al ácido clorhídrico, a las temperaturas del alambique tubular de destilación, el ácido es formado por reacción de cloruro de magnesio y agua, o de cloruro cálcico y agua, produciendo el óxido respectivo y 2 moles de ácido clorhídrico. Las altas temperaturas implicadas desplazan la reacción hacia la derecha, debido a que el ácido clorhídrico formado es volátil y por tanto es separado del lugar de la reacción. Sin embargo, al destilar pasa a las cabezas, y se disuelve en cualquier agua condensada, renovando así su capacidad corrosiva. Naturalmente, este es el primordial corrosivo presente en el sistema, de manera que todos los esfuerzos para evitar la corrosión en las cabezas han sido dirigidos a la neutralización de este ácido, de manera que se pudiera evitar el uso de aleaciones caras.

Los intentos para combatir estos problemas se han extendido por toda la industria del petróleo. Entre ellos se ha incluido la adición de soluciones de hidróxido sódico o carbonato sódico, a la corriente de alimentación o a las cabezas. Esto ha resultado no ser eficaz, por una variedad de razones. Cuando estos materiales son inyectados en las cabezas, el mezclado con la corriente de vapor ha sido pobre, debido a que los neutralizadores no son volátiles. Cuando son inyectados directamente en la propia alimentación, la cantidad re-



querida de estos materiales es tal que se originan ob-
turaciones en los cambiadores de precalentamiento, de-
bido a compuestos tales como carbonatos y óxidos de cal-
cio y magnesio, y sales de ácidos orgánicos, que tienen
5 solubilidades limitadas bajo las condiciones del proce-
dimiento. Además, se ha hallado que cuando se añaden hi-
dróxido sódico o carbonato sódico a la corriente de ali-
mentación de crudo, estos productos químicos no evitan
completamente el desprendimiento de HCl del crudo al agua
10 destilada condensada de las cabezas.

Otra alternativa que ha sido muy usada en el
pasado es el amoniaco. Este ha resultado no ser eficaz
cuando es inyectado en el equipo de cabeza, debido al
carácter aparentemente incompleto de la neutralización,
15 resultado de un mezclado no instantáneo, y debido a que
el cloruro amónico resultante origina ensuciamientos y
obturaciones en el condensador de cabezas. Se deposita
cloruro amónico en las superficies del equipo que trabaja
a temperaturas mayores que el punto de ebullición del agua.
20 Por tanto, no hay agua líquida y el depósito no puede
ser barrido. En vez de ello, se ha de inyectar periódica-
mente agua en el equipo, para barrerlo (lo que es otro
problema por sí mismo). (Por "ensuciamiento" se quiere
decir deposición de una capa de material lo suficiente-
25 mente espesa para evitar que tenga lugar el intercam-
bio de calor requerido entre corrientes calientes y frías
en el condensador. Cuando este material se acumula en
cantidad suficiente, se produce la obstrucción). Además
cuando se añade directamente amoniaco al alambique tubu-
30 lar de destilación, o a la bomba de circulación, se for-



man depósitos de ensuciamiento en los platos de las torres, así como en otras unidades del equipo, y se reduce mucho la eficacia del fraccionamiento.

5 La adición de inhibidores orgánicos a los sistemas de las cabezas tampoco ha resultado completamente eficaz. Estos compuestos han venido siendo tradicionalmente aminas formadoras de película, que son inestables a temperaturas superiores. Han de ser añadidas continuamente, para mantener a la superficie del metal revestida con una película protectora, y su coste es bastante alto, en comparación con la sosa caústica y carbonato sódico. Además, si son arrastrados a través del hidrorrefinador, pueden envenenar muy fácilmente al catalizador.

10

Más recientemente se ha ideado un sistema que ha eliminado algunos de los anteriores problemas. El sistema, según se expone en la patente EE.UU. 2.913.406, implica el uso de un compuesto complejo de cupramonio, específicamente $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$. El complejo puede ser formado de una variedad de maneras, una de las cuales consiste en añadir amoníaco a una suspensión acuosa de CuCO_3 . La formación del complejo amoniacal es el mecanismo por el que se solubiliza el CuCO_3 , insoluble en caso contrario. La función del ión cobre es actuar como catalizador para eliminar el oxígeno de la corriente. El ión cúprico es reducido primero al estado cuproso, por mercaptanos de la corriente, tras lo cual el ión cuproso reduce el oxígeno libre, y a su vez es oxidado de nuevo al estado cúprico. Por tanto, una pequeña cantidad de cobre es eficaz para eliminar una cantidad de oxígeno relativamente grande.

15

20

25

30

342321



Como se ha mencionado antes, esta invención ha conseguido algún éxito en la evitación de la corrosión. Sin embargo, el sistema presenta algunos inconvenientes.

La presencia de cobre en el sistema hace que el coste del aditivo sea considerablemente mayor que en otros sistemas, incluyendo el de la presente invención. Además, la utilidad del cobre como catalizador para eliminar oxígeno está limitada por dos factores: solo se puede eliminar tanto oxígeno como mercaptano haya presente para convertir el ión cúprico en el ión cuproso, catalíticamente eficaz, y mediante el cobre solo pueden ser liberados eficazmente de oxígeno los crudos desprovistos de H_2S , ya que el H_2S que está presente o se forma durante el tratamiento de casi todos los petróleos crudos precipita inmediatamente al cobre, en forma de sulfuro de cobre, muy insoluble, eliminándolo así del sistema y restringiendo su función. El sulfuro de cobre se convierte entonces en un problema, ya que es capaz de ensuciar u obturar al equipo de tratamiento. Además, el ión cobre puede promover una importante corrosión por picadura, si se deposita sobre superficies de acero. Este tipo de fenómeno de corrosión ha sido observado en el equipo de refinamiento de petróleo. Así, un perfeccionamiento deseado de este sistema se referiría a la eliminación de cobre para reducir los costes de tratamiento, así como para evitar la formación de depósitos ensuciantes de sulfuro de cobre.

Según la presente invención, estos problemas han sido eliminados. Se ha hallado inesperadamente que una inyección de hidróxido sódico o hidróxido potásico,



5 solos o combinados, como base, y carbonato amónico, en la corriente de alimentación de petróleo crudo, reduce notablemente la generación de ácidos corrosivos y minimiza, por tanto, la corrosión y el ensuciamiento del equipo de tratamiento, con costes sustancialmente menores.

Se presenta el siguiente mecanismo, para explicar la presente invención. Sin embargo, se debe dar énfasis al hecho de que no hay intención de limitación a ningún mecanismo concreto. El hidróxido sódico sirve para neutralizar los ácidos orgánicos y H_2S presentes o formados en la alimentación, así como para establecer una concentración de ión sodio suficiente para minimizar la formación de NH_4Cl . El ión carbonato provoca la precipitación, o capta de otra forma, a los iones calcio y magnesio que están presentes, evitando así su hidrólisis, con la consiguiente generación de ácido. El ión amonio sirve para solubilizar estos carbonatos, es decir, los carbonatos de calcio y magnesio que se forman, evitando su deposición en el equipo, y para proporcionar una capacidad de neutralización adicional, para captar la mínima cantidad de ácido clorhídrico generado. El hidróxido sódico proporciona alcalinidad, evitando así nuevamente la formación de ácidos corrosivos. Dado que no hay ácidos libres presentes ni son subsiguientemente destilados al equipo de cabeza, no se necesita inyectar amoniacco en las cabezas para neutralizar, práctica que se sigue actualmente en muchas refinorías. Así se minimiza la deposición de cloruro amónico en la cabeza, lo que conduciría a nueva corrosión y ensuciamiento. El hidróxido sódico a añadir ha de ser inyectado en cantidad sufi-

30



ciente para neutralizar el ácido que está presente. Se
 debe añadir el hidróxido sódico suficiente para neutra-
 lizar del 25 al 175% del ácido que está presente en la
 corriente, preferiblemente se desearía una neutralización
 5 del 50 al 150%, mediante el hidróxido sódico. En su forma
 más preferida, la invención preceptúa la adición al cru-
 do de la cantidad de hidróxido sódico suficiente para que
 se neutralice del 50 al 125% del ácido presente en el
 crudo. La cantidad de NaOH (o KOH) a añadir dependerá
 10 del crudo a tratar. Normalmente, el intervalo de 5 a 100 ppm
 cubre a la mayoría de los crudos. Respecto al carbonato
 amónico, se deben añadir al crudo aproximadamente de 1,5
 a 5 ppm, en peso; preferiblemente se deben añadir de
 1,5 a 3ppm de carbonato amónico, en peso, y en su forma
 15 más preferida la invención requeriría la adición de apro-
 ximadamente 2 ppm de carbonato amónico, en peso, al pe-
 tróleo crudo. El carbonato amónico se añade usualmente
 en forma de solución acuosa al 20%.

Se debe dar énfasis al hecho de que todo lo
 20 que se ha dicho en relación al hidróxido sódico, como adi-
 tivo, es igualmente válido para el hidróxido potásico,
 que puede ser añadido en vez de o junto con el hidróxi-
 do sódico.

En la práctica de la invención, el hidróxido
 25 sódico es añadido a la corriente de alimentación de pe-
 tróleo crudo, preferiblemente a temperaturas ambiente,
 como solución acuosa concentrada. Luego se añade el car-
 bonato amónico, como solución acuosa concentrada, pre-
 feriblemente a poca distancia, aproximadamente de 3 a 9 m
 30 aguas abajo, pero todavía a temperatura ambiente, es de-



cir, antes de calentar el crudo.

Aunque la invención se puede utilizar con gran variedad de materiales de alimentación, es de uso particular con los siguientes materiales de alimentación:

- 5 Aramco, Iraq, Kuwait, Safaniya, Bachequero, Tia Juana, Lagunilla, Redwater, Leduc, Abqaiq, Agajari, Zelten, Brega, Oeste de Texas, Gach Saran, San Joaquín, Lirik, Quirequire y Parentis.

Ejemplo 1

10

En este ejemplo se destila con vapor de agua, antes del tratamiento, un petróleo crudo desalado del oeste de Texas, que contiene 47 g de sal por millón de litros, 6,3 g de H₂S por 1000 litros, 2,22% en peso de azufre, como impurezas corrosivas. Se recuperan unos productos de cabeza que contienen materiales corrosivos, como sigue:

15

Agua - pH igual a 1,0 (ácido)

20

Destilado - 0,209% en peso de azufre (como sulfuro de hidrógeno).

Cloruros - 10,6 ppm

Velocidad de corrosión en acero al carbono - mayor que 12,7 mm por año (metal perdido anualmente del espesor original).

25

Antes de destilar con vapor de agua, el aditivo de la invención es inyectado en otra muestra del mismo crudo. Se añaden al crudo del oeste de Texas aproximadamente 15 ppm de hidróxido sódico y de 3 a 6 ppm de carbonato amónico, y la mezcla es destilada con vapor de agua inmediatamente. La temperatura, tras la adición, es de 21 a 38°C. Después se efectúa un análisis del pe-

30



tróleo crudo, y se descubre que el pH del agua ha aumentado hasta más de 7, y que el destilado contiene 0,209% en peso de azufre, como polisulfuro amónico, y 0,6 ppm de cloro como cloruro amónico. Ninguno de estos productos se separa de la solución por precipitación. La velocidad de corrosión del acero al carbono es menor que 0,64 mm por año.

Ello representa una notable disminución de la corrosividad del crudo, como resultado de ser tratado con el aditivo de la presente invención. Se debe observar que sin el tratamiento, los cloruros presentes precipitarían fácilmente después de la destilación con vapor de agua, y causarían un grado considerable de ensuciamiento.

15

Ejemplo 2

En este caso las condiciones son idénticas a las del ejemplo 1, salvo en que el hidróxido sódico es sustituido por hidróxido potásico, y se obtienen resultados que son sustancialmente idénticos a los obtenidos en el ejemplo 1.

20

Ejemplo 3

Un petróleo crudo Redwater, sin desalar, que contenía 114 g de sal por millón de litros, 463 g de H₂S por 1000 litros y 0,69% en peso de azufre en forma de impurezas corrosivas, es destilado con vapor de agua, antes del tratamiento, y produce unos productos de cabeza que contienen materiales corrosivos, como sigue:

30

Agua - pH igual a 1,0 (muy ácido).



Destilado - 0,08% en peso de azufre como sulfuro de hidrógeno

Cloruros como cloruro de hidrógeno - 75 ppm

Velocidad de corrosión en acero al carbono - mayor que 12,7 mm por año.

5 A otra porción de este crudo se añadieron 90 ppm de hidróxido sódico y de 3 a 6 ppm de carbonato amónico. Los productos son añadidos al crudo antes de destilar. Esto se hace a una temperatura de 21 a 38°C, inmediatamente después de la destilación con vapor de agua.

10 El análisis indicó lo siguiente:

Agua - pH mayor que 7, lo que es alcalino

Destilado - 0,08% en peso de azufre como polisulfuro amónico.

Cloruros como cloruro amónico - 66 ppm

15 La velocidad de corrosión en acero al carbono es menor que 6,4 mm por año. Se debe observar que los cloruros presentes, sin el tratamiento, después de destilar con vapor de agua, serían muchos más que en el ejemplo 1, y precipitarían causando un importante ensuciamiento.

20 Ejemplo 4

En el ejemplo 4 se utilizan las condiciones exactas del ejemplo 3, salvo en que en vez de hidróxido sódico se añade una cantidad idéntica de hidróxido potásico. Se obtuvieron resultados que son sustancialmente
25 idénticos.

Las composiciones de tratamiento serán inyectadas por lo general directamente al petróleo crudo que entra en el sistema de destilación, donde pueden ser mezcladas íntimamente con él; sin embargo, éste es opcional.
30



En la mayoría de los casos, aproximadamente 1,8 litros de solución de carbonato amónico al 20%, por 100.000 litros de petróleo crudo, proporcionarán un tratamiento satisfactorio, aunque se entenderá que esta relación de volúmenes pueden variar ampliamente. Las reacciones con los constituyentes corrosivos parecen tener lugar de forma sustancialmente instantánea, a temperaturas ambiente, y se halla que el equipo de destilación, fraccionamiento, condensación y enfriamiento está notablemente exento de cualquier forma de corrosión, o depósitos de productos de reacción, tal como los que frecuentemente se halla que son resultado del uso de otros agentes de tratamiento.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para inhibir la corrosión en aparatos metálicos para destilación de petróleo, consistente esencialmente en mezclar una base elegida del grupo que consta de hidróxido sódico, hidróxido potásico, y mezclas de ellos, más carbonato amónico, con el petróleo que se esté destilando en dicho aparato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho petróleo que se está destilando es un crudo

342321



Redwater.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho petróleo que se está destilando es un crudo del oeste de Texas.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha base se añade en cantidad suficiente para neutralizar del 25 al 175% del material ácido presente en dicho petróleo.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde se añade a dicho petróleo que se está destilando de 1,5 a 5 ppm de carbonato amónico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde dicho carbonato amónico es añadido en forma de solución acuosa de carbonato amónico al 20%.

15 7.- Procedimiento para inhibir la corrosión en un aparato para destilar petróleo crudo, consistente esencialmente en mezclar unas cantidades de una base elegida del grupo que consta de hidróxido sódico e hidróxido potásico, suficientes para neutralizar del 50 al 150% del material ácido de dicho petróleo, y de 1,5 a 5 ppm
20 de carbonato amónico, con el petróleo crudo que se esté destilando en dicho aparato.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde dicho petróleo es elegido del grupo que consta de Aramco, Iraq, Kuwait, Safaniya, Bachaquero, Mia Juana, Lagunillas, Redwater, Ieduc, Abquaiq, Agajari, Zelten, Brega, Oeste de Texas, Gach Saran, San Joaquín, Lirik, Quiroquire, y Parentis.

30 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde dicha base es mezclada en cantidad de 5 a 100 ppm en peso, basado en dicho aceite.

18.8.1967

- 13 -

342321



21

10.- Procedimiento para inhibir la corrosión en un aparato para la destilación de una fracción de petróleo, consistente esencialmente en mezclar unas cantidades de una base, elegida del grupo que consta de hidróxido sódico, hidróxido potásico o mezclas de ellos, 5 suficientes para neutralizar del 50 al 150% del material ácido de dicha fracción, y de 1,5 a 5 ppm de carbonato amónico, con dicha fracción que se está destilando en dicho aparato.

10 11.- Procedimiento para evitar la corrosión por ácido clorhídrico en el equipo metálico de destilación usando para destilar una fracción de petróleo, conteniendo dicha fracción un cloruro alcalinotérreo y 15 agua, que comprende mezclar con dicha fracción de petróleo carbonato amónico y una base, elegida dicha base del grupo que consta de hidróxido sódico, hidróxido potásico y mezclas de ellos, antes de elevar la temperatura de dicha fracción hasta un nivel de al menos aproximadamente 93°C, y evitar así la hidrólisis de los cloruros 20 alcalinotérreos, y destilar después dicha fracción de petróleo.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde la destilación es una destilación con vapor de agua.

25 13.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde dicha fracción de petróleo es un petróleo crudo.

14.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde dicho carbonato amónico y dicha base son añadidos bajo las condiciones ambiente.

30 15.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde se añaden de 1,5 a 5 ppm de carbonato amónico a



dicha fracción de petróleo.

16.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde dicho carbonato amónico y dicha base son añadidos a dicha fracción de petróleo cuando dicha fracción está a una temperatura de aproximadamente 21 a 38°C.

17.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde dicho cloruro alcalinotérreo se elige del grupo que consta de cloruro de magnesio y cloruro cálcico.

18.- Procedimiento para evitar la corrosión por ácido clorhídrico en el equipo metálico de destilación usado para destilar una fracción de petróleo crudo, conteniendo dicha fracción un cloruro alcalinotérreo y agua, que comprende mezclar con dicha fracción de petróleo crudo carbonato amónico y una base, elegida dicha base del grupo que consta de hidróxido sódico, hidróxido potásico y mezclas de ellos, antes de elevar la temperatura de dicha fracción de petróleo crudo hasta al menos aproximadamente 93°C, y evitar así la hidrólisis de los cloruros alcalinotérreos, y destilar después con vapor de agua dicha fracción de petróleo crudo.

19.- Procedimiento según la reivindicación 18, donde dichos cloruros alcalinotérreos son elegidos del grupo que consta de cloruro de magnesio y cloruro cálcico.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde dicha base es hidróxido sódico.

21.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde dicha base es hidróxido potásico.

22.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde dicho mezclado tiene lugar a las condiciones ambien-



te.

23.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde dicho mezclado con dicho petróleo crudo tiene lugar a una temperatura de 21 a 38°C.

5 24.- Procedimiento para evitar la corrosión por ácido clorhídrico en el equipo metálico de destilación usado para destilar una fracción de petróleo crudo, conteniendo dicha fracción cloruro cálcico y cloruro de magnesio y agua, que comprende mezclar con dicha fracción
10 de petróleo crudo carbonato amónico en cantidad de 1,5 a 5 ppm, y una base, elegida dicha base del grupo que consta de hidróxido sódico, hidróxido potásico y mezclas de ellos, antes de elevar la temperatura de dicha fracción de petróleo crudo hasta al menos aproximadamente 93°C, y
15 evitar así la hidrólisis del cloruro de magnesio y cloruro cálcico, y destilar después con vapor de agua dicha fracción de petróleo crudo.

25.- Procedimiento según la reivindicación 24, donde dicho mezclado con dicho petróleo crudo tiene lugar a una temperatura de 21 a 38°C.
20

26.- Procedimiento para inhibir la corrosión en aparatos metálicos para destilación de petróleo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25. La presente memoria consta de 17 hojas escri-



tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 AGO. 1967

P.A.

Alberto de Elzab...
Por...

RE

342321

18.8.1967

- 17 -