

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 673**

51 Int. Cl.:

C09K 8/54 (2006.01)

C10G 75/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2008** **PCT/IN2008/000217**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2008** **WO08122989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2008** **E 08738404 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020** **EP 2142617**

54 Título: **Inhibición de la corrosión por ácido nafténico por el uso de una nueva combinación sinérgica de compuestos de fósforo**

30 Prioridad:

04.04.2007 IN MU06762007

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

29.03.2021

73 Titular/es:

DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED
(100.0%)

Dorf Ketal Tower D'Monte Street Orlem Malad (W)
Mumbai 400 064, MAH, IN

72 Inventor/es:

SUBRAMANIYAM, MAHESH

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 814 673 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Inhibición de la corrosión por ácido nafténico por el uso de una nueva combinación sinérgica de compuestos de fósforo

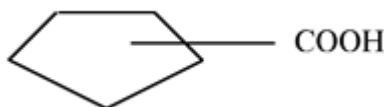
- 5 La presente invención se refiere a la inhibición de la corrosión de metales en hidrocarburos ácidos calientes y más en particular a la inhibición de la corrosión de metales que contienen hierro en hidrocarburos ácidos calientes, especialmente cuando la acidez deriva de la presencia de ácido nafténico. La invención también es útil para la inhibición de corrosión de azufre.

Discusión de la técnica anterior

- 10 Es ampliamente conocido en la técnica que el procesamiento del petróleo crudo y sus diversas fracciones ha provocado daños en las tuberías y otros equipos asociados debido a la corrosión por ácido nafténico. Estos son corrosivos para los equipos utilizados para destilar, extraer, transportar y procesar los crudos. En términos generales, la corrosión por ácido nafténico ocurre cuando el crudo procesado tiene un índice de neutralización o índice de ácido total (TAN), expresado como los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos en una muestra de un gramo, por encima de 0,2. También es sabido que el hidrocarburo que contiene ácido nafténico se encuentra a una temperatura entre aproximadamente 200 °C y 400 °C y también cuando las velocidades del fluido son altas o el líquido incide en las superficies del procedimiento, por ejemplo, en líneas de transferencia, curvas de retorno y áreas de flujo restringido.

- 20 Los problemas de corrosión en las operaciones de refinación de aceite asociados con los constituyentes del ácido nafténico y los compuestos de azufre en los petróleos crudos han sido reconocidos durante muchos años. Tal corrosión es particularmente grave en unidades de destilación atmosférica y al vacío a temperaturas entre 205°C – 421°C. Otros factores que contribuyen a la corrosividad de los crudos que contienen ácidos nafténicos incluyen la cantidad de ácido nafténico presente, la concentración de compuestos de azufre, la velocidad y turbulencia de la corriente de flujo en las unidades y la ubicación en la unidad (por ejemplo, interfaz de líquido/vapor).

- 25 Como se usa comúnmente, el ácido nafténico es un término colectivo para ciertos ácidos orgánicos presentes en varios petróleos crudos. Aunque puede haber presentes cantidades menores de otros ácidos orgánicos, se entiende que la mayoría de los ácidos en el crudo de base nafténica son de carácter nafténico, es decir, con una estructura de anillo saturado como sigue:



- 30 El peso molecular del ácido nafténico se puede extender en un intervalo amplio. Sin embargo, la mayor parte del ácido nafténico de los petróleos crudos se halla en el gasoil y el aceite lubricante liviano. Cuando los hidrocarburos que contienen dicho ácido nafténico se ponen en contacto con metales que contienen hierro, especialmente a temperaturas elevadas, surgen graves problemas de corrosión.

- 35 La corrosión por ácido nafténico ha afectado a la industria del refino durante muchos años. Este material corrosivo consiste predominantemente en ácidos carboxílicos monocíclicos o bicíclicos con un intervalo de ebullición entre 177°C – 343°C. Estos ácidos tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas durante la destilación del crudo. Por lo tanto, las ubicaciones tales como tuberías del horno, líneas de transferencia, componentes internos de la torre de fraccionamiento, secciones de alimentación y reflujo de las columnas, intercambiadores de calor, fondos de bandeja y condensadores son los sitios principales de ataque del ácido nafténico. Además, cuando se procesan reservas de crudo con alto contenido de ácidos nafténicos, se puede producir una corrosión severa en los tubos del horno de acero al carbono o acero ferrítico y en los fondos de la torre. Recientemente ha crecido el interés en el control de este tipo de corrosión en unidades de procesamiento de hidrocarburos debido a la presencia de ácido nafténico en crudos de localidades tales como China, India, África y Europa.

- 45 Los petróleos crudos son mezclas de hidrocarburos que tienen una variedad de estructuras moleculares y la consiguiente variedad de propiedades físicas. Las propiedades físicas de los ácidos nafténicos que pueden estar contenidos en las mezclas de hidrocarburos también varían con los cambios en el peso molecular, así como con la fuente de aceite que contiene el ácido. Por tanto, la caracterización y el comportamiento de estos ácidos no se comprenden bien. Un procedimiento bien conocido que se utiliza para "cuantificar" la concentración de ácido en el petróleo crudo ha sido una titulación con KOH del petróleo. El petróleo es titulado con KOH, una base fuerte, hasta un punto final que asegura que todos los ácidos de la muestra se han neutralizado. La unidad de esta titulación es mg de KOH/gramo de muestra y se denomina "índice de ácido total" (TAN) o índice de neutralización. Ambos términos son usados indistintamente en la solicitud.

La unidad de TAN se usa comúnmente ya que no es posible calcular la acidez del aceite en términos de moles de ácido, o cualquier otro de los términos analíticos habituales para el contenido de ácido. Los refinadores han usado el

TAN como un lineamiento general para predecir la corrosión por ácido nafténico. Por ejemplo, muchas refinerías mezclan su crudo a un TAN = 0,5 asumiendo que a estas concentraciones no ocurrirá corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, esta medida no ha tenido éxito en la prevención de la corrosión por ácido nafténico.

- 5 La corrosión por ácido nafténico depende mucho de la temperatura. El intervalo de temperatura generalmente aceptado para esta corrosión está entre 205°C – 400°C. El ataque de la corrosión por estos ácidos por debajo de 205 °C aún no ha sido informado en la bibliografía publicada. En cuanto al límite superior, los datos sugieren que las tasas de corrosión alcanzan un máximo en aproximadamente 316°C – 371°C y después comienzan a disminuir.

- 10 La concentración y la velocidad de la mezcla de ácido/aceite también son factores importantes que influyen en la corrosión por ácido nafténico. Esto se evidencia por el aspecto de las superficies afectadas por la corrosión por ácido nafténico. La forma de corrosión se puede deducir de los patrones y variaciones de color en las superficies corroídas. En algunas condiciones, la superficie del metal se adelgaza uniformemente. Las áreas adelgazadas también aparecen cuando el ácido condensado corre por la pared de un recipiente. Alternativamente, en presencia de ácido nafténico se producen picaduras, a menudo en tuberías o soldaduras. Por lo general, el metal fuera de la picadura está cubierto con una película de sulfuro negra y pesada, mientras que la superficie de la picadura es de metal brillante o solo tiene una película fina de gris a negra que lo cubre. Además, otro patrón de corrosión es la erosión-corrosión, que tiene un patrón característico de hendiduras con bordes afilados. La superficie parece limpia, sin subproductos visibles. El patrón de corrosión del metal es indicativo del flujo de fluido dentro del sistema, ya que un mayor contacto con las superficies permite que se produzca una mayor cantidad de corrosión. Por lo tanto, los patrones de corrosión proporcionan información sobre el procedimiento de corrosión que ha tenido lugar. Además, cuanto más compleja es la corrosión, es decir, con complejidad creciente de uniforme a picaduras a erosión-corrosión, menor es el valor TAN que desencadena el comportamiento.

- 25 La información proporcionada por los patrones de corrosión indica si el ácido nafténico es el agente de corrosión o, más bien, si el procedimiento de corrosión ocurre como resultado del ataque por azufre. La mayor parte del crudo contiene sulfuro de hidrógeno y, por lo tanto, forma fácilmente películas de sulfuro de hierro sobre acero al carbono. En todos los casos que se han observado en el laboratorio o en el campo, las superficies metálicas se han cubierto con una película de alguna clase. En presencia de sulfuro de hidrógeno, la película que se forma es invariablemente sulfuro de hierro, mientras que en los pocos casos en los que las pruebas se han realizado en condiciones libres de azufre, el metal se cubre con óxido de hierro, ya que siempre hay suficiente agua u oxígeno presente para producir una película fina en los cupones de metal.

- 30 Las pruebas usadas para determinar el grado de corrosión también pueden servir como indicadores del tipo de corrosión que ocurre dentro de una unidad de tratamiento de hidrocarburos particular. Los cupones de metal se pueden insertar en el sistema. A medida que se corroen, pierden material. Esta pérdida de peso se registra en unidades de mg/cm². A partir de este momento, la tasa de corrosión se puede determinar a partir de mediciones de pérdida de peso. Después se calcula la relación de la tasa de corrosión al producto de corrosión (mpy/mg/cm²). Este es un indicador adicional del tipo de procedimiento de corrosión que ha tenido lugar, ya que si esta relación es menor que 10, se ha hallado que hay poca o nula contribución de ácido nafténico al procedimiento de corrosión. Sin embargo, si la relación excede 10, entonces el ácido nafténico es un contribuyente significativo al procedimiento de corrosión.

- 40 Es importante distinguir entre el ataque de sulfuración y la corrosión causada por el ácido nafténico, ya que se requieren diferentes remedios de acuerdo con el agente corrosivo. Normalmente, el retraso de la corrosión provocado por compuestos de azufre a temperaturas elevadas se efectúa mediante el aumento de la cantidad de cromo en la aleación que se usa en la unidad de tratamiento de hidrocarburos. Se puede emplear una variedad de aleaciones, de 1,25% Cr a 12% Cr, o quizás incluso más. Desafortunadamente, estos muestran poca o ninguna resistencia al ácido nafténico. Para compensar los efectos corrosivos del azufre y el ácido nafténico, se debe usar un acero inoxidable austenítico que contiene al menos un 2,5% de molibdeno. Es sabido que el problema de la corrosión se agrava por las elevadas temperaturas necesarias para refinar y craquear el aceite y por la acidez del aceite que es causada principalmente por los altos niveles de ácido nafténico nativo de los crudos. Los ácidos nafténicos son corrosivos en el intervalo de aproximadamente 175 °C - 420 °C) A temperaturas más altas, los ácidos nafténicos están en fase de vapor y a temperaturas más bajas la velocidad de corrosión no es grave. La corrosividad de los ácidos nafténicos parece ser excepcionalmente grave en presencia de compuestos sulfurados, tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, azufre elemental, sulfuros, disulfuros, polisulfuros y tiofenoles. La corrosión debida a los compuestos de azufre es significativa a temperaturas tan bajas como 232°C. La generación catalítica de sulfuro de hidrógeno por descomposición térmica de mercaptanos se ha identificado como una causa de corrosión sulfídica.

- 55 El azufre en los crudos, que produce sulfuro de hidrógeno a temperaturas más altas, también agrava el problema. El intervalo de temperatura de interés principal para este tipo de corrosión está en el intervalo de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 400 °C, especialmente de aproximadamente 205 °C a aproximadamente 400 °C.

- 60 Varios enfoques para controlar la corrosión por ácido nafténico han incluido la neutralización y/o eliminación de ácidos nafténicos del crudo que se está procesando; mezclar aceites de bajo índice de ácido con aceites corrosivos de alto índice de ácido para reducir el índice de neutralización general; y el uso de aleaciones resistentes a la corrosión relativamente costosas en la construcción de tuberías y equipos asociados. Estos intentos son generalmente desventajosos porque requieren un procesamiento adicional y/o agregan costos sustanciales al tratamiento del

petróleo crudo. Alternativamente, se encuentran disponibles comercialmente varios inhibidores de la corrosión a base de amina y amida, pero estos generalmente son ineficaces en el ambiente de alta temperatura de la corrosión por ácido nafténico. La corrosión por ácido nafténico se distingue fácilmente de los problemas de ensuciamiento convencionales tales como la coquización y la deposición de polímeros que pueden ocurrir en el craqueo del etileno y otras reacciones de procesamiento de hidrocarburos que usan materias primas a base de petróleo. La corrosión por ácido nafténico produce un ranurado característico del metal en contacto con la corriente corrosiva. Por el contrario, los depósitos de coque generalmente tienen efectos corrosivos debido a la carburación, erosión y formación de polvo de metales.

Debido a que estos enfoques no han sido totalmente satisfactorios, el enfoque aceptado en la industria es construir la unidad de destilación, o las porciones expuestas a la corrosión por ácido nafténico/azufre, con metales resistentes tal como acero inoxidable de alta calidad o aleaciones que contienen mayores cantidades de cromo y molibdeno. La instalación de aleaciones resistentes a la corrosión requiere mucho capital, ya que las aleaciones tales como los aceros inoxidables 304 y 316 tienen un costo varias veces mayor que el del acero al carbono. Sin embargo, en unidades no construidas de esta manera, es necesario proporcionar un tratamiento de inhibición contra este tipo de corrosión. Los inhibidores de la corrosión de la técnica anterior para entornos de ácido nafténico incluyen inhibidores de la corrosión por formación de películas a base de nitrógeno. Sin embargo, estos inhibidores de la corrosión son relativamente ineficaces en el entorno de alta temperatura de los aceites de ácido nafténico.

Si bien se conocen varios inhibidores de la corrosión en diversas técnicas, la eficacia y utilidad de cualquier inhibidor de la corrosión particular depende de las circunstancias particulares en las que se aplica. Por lo tanto, la eficacia o utilidad en un conjunto de circunstancias a menudo no implica lo mismo para otro conjunto de circunstancias. Como resultado, han sido desarrollados una gran cantidad de inhibidores de corrosión usados para su aplicación en diversos sistemas, de acuerdo con el medio tratado, el tipo de superficie que es susceptible a la corrosión, el tipo de corrosión encontrada y las condiciones a las que está expuesto el medio. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos. Núm. 3.909.447 describe ciertos inhibidores de corrosión como útiles contra la corrosión en sistemas acuosos oxigenados de temperatura relativamente baja tales como inundaciones de agua, torres de enfriamiento, lodos de perforación, perforaciones de aire y sistemas de radiadores de automóviles. Esa patente también señala que muchos inhibidores de la corrosión capaces de funcionar en sistemas no acuosos y/o sistemas no oxigenados funcionan mal en sistemas acuosos y/u oxigenados. Lo inverso también es cierto. El mero hecho de que un inhibidor que haya mostrado eficacia en sistemas acuosos oxigenados no sugiere que pueda mostrar eficacia en un hidrocarburo. Además, el mero hecho de que un inhibidor haya sido eficaz a temperaturas relativamente bajas no indica que sea eficaz a temperaturas elevadas. En efecto, es común que los inhibidores que son muy eficaces a temperaturas relativamente bajas sean ineficaces a temperaturas tal como 175 °C a 400 °C que se encuentran en el refinado de petróleo. A tales temperaturas, la corrosión es notoriamente problemática y difícil de reducir. Por tanto, la patente de Estados Unidos Núm. 3.909.447 no contiene ninguna enseñanza o sugerencia de que sea eficaz en sistemas no acuosos tales como fluidos de hidrocarburos, especialmente fluidos de hidrocarburos calientes. Tampoco hay ninguna indicación en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.909.447 de que los compuestos allí desvelados puedan ser eficaces contra la corrosión por ácido nafténico en tales condiciones.

Los sistemas de destilación atmosférica y al vacío están sujetos a corrosión por ácido nafténico cuando se procesan ciertos petróleos crudos. Los tratamientos actualmente usados son térmicamente reactivos a las temperaturas de uso. En el caso de los inhibidores a base de fósforo, se considera que esto lleva a una película superficial de fosfato metálico. La película es más resistente a la corrosión por ácido nafténico que el acero base. Estos inhibidores son relativamente volátiles y exhiben intervalos de destilación bastante estrechos. Se alimentan a una columna por encima o por debajo del punto de corrosión de acuerdo con el intervalo de temperatura. Los inhibidores de polisulfuro se descomponen en mezclas complejas de polisulfuros superiores e inferiores y, quizás, azufre elemental y mercaptanos. Por tanto, la volatilidad y la protección ofrecida no son predecibles.

Los problemas provocados por la corrosión por ácido nafténico en las refinerías y las soluciones de la técnica anterior a ese problema se han descrito detalladamente en la bibliografía, de las cuales las siguientes son representativas: la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.531.394 de Koszman describe el uso de compuestos de fósforo y/o bismuto en la zona de craqueo de los hornos de vapor de petróleo para inhibir la formación de coque en las paredes de los tubos del horno.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.024.049 de Shell *et al.* desvela compuestos sustancialmente como se describe y reivindica en la presente memoria para su uso como antiincrustantes de refinería. Aunque son eficaces como materiales antiincrustantes, los materiales de este tipo no se han usado hasta ahora como inhibidores de la corrosión de la manera que se expone en la presente memoria. Si bien esta referencia enseña la adición de ésteres de tiofosfato tales como los usados en la presente invención a la alimentación entrante, debido a la naturaleza no volátil de los materiales de éster, no se destilan en la columna para proteger la columna, la bomba alrededor de la tubería, o etapas adicionales del procedimiento. Ha sido descubierto que mediante la inyección de ésteres de tiofosfato como se enseña en la presente memoria, se obtiene una actividad sorprendente en la prevención de la aparición de corrosión por ácido nafténico en columnas de destilación, bomba alrededor de las tuberías y equipo asociado.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.105.540 de Weinland describe compuestos que contienen fósforo como aditivos antiincrustantes en hornos de craqueo de etileno. Los compuestos de fósforo empleados son compuestos de

mono y diéster de fosfato y fosfito que tienen al menos un resto hidrógeno complejoado con una amina.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.443.609 desvela ciertos ácidos y ésteres de tetrahidrotiazol fosfónicos como útiles como inhibidores de la corrosión ácida. Tales inhibidores se pueden preparar mediante la reacción de ciertos 2,5-dihidrotiazoles con un fosfito de dialquilo. Aunque estos ácidos o ésteres de tetrahidrotiazol fosfónicos tienen buenas propiedades de corrosión e inhibición, tienden a descomponerse durante las aplicaciones a altas temperaturas de los mismos con posible emisión de sustancias desagradables y tóxicas.

También es sabido que los compuestos que contienen fósforo deterioran la función de varios catalizadores usados para tratar petróleo crudo, por ejemplo, en hidrotratadores de lecho fijo y unidades de hidrocrackeo. Los procesadores de petróleo crudo a menudo se encuentran en un dilema, ya que si no se usa el estabilizador de fosfito, el hierro se puede acumularse en el hidrocarburo hasta de 10 a 20 ppm y alterar el catalizador. Aunque los inhibidores que no contienen fósforo están disponibles comercialmente, generalmente son menos eficaces que los compuestos que contienen fósforo.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.542.253 de Kaplan *et al.*, describió un procedimiento mejorado para reducir el ensuciamiento y la corrosión en hornos de craqueo de etileno usando materias primas de petróleo que incluyen al menos 10 ppm de un compuesto de éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito complejoado con una mineral soluble en agua, en el que la amina tiene un coeficiente de partición superior a 1,0 (igual solubilidad en disolventes acuosos e hidrocarbonados).

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.842.716 de Kaplan *et al.* describe un procedimiento mejorado para reducir el ensuciamiento y la corrosión al menos 10 ppm de una combinación de un compuesto antiincrustante de fósforo y un inhibidor de la formación de películas. El compuesto de fósforo es un compuesto éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito. El inhibidor de la formación de películas es un compuesto de imidazolina.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.941.994 de Zetmeisl *et al.* describe un inhibidor de la corrosión del ácido nafténico que comprende un fosfito de dialquilo o trialquilo en combinación con una tiazolina opcional.

Un avance significativo en los inhibidores de la corrosión por ácido nafténico que contienen fósforo se informó en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.941.994. Allí es desvelado que la corrosión del metal en los hidrocarburos líquidos ácidos calientes es inhibida por la presencia de una cantidad inhibidora de la corrosión de un fosfito de dialquilo y/o trialquilo con una tiazolina opcional.

Aunque el procedimiento descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.941.994 proporciona mejoras significativas sobre las técnicas de la técnica anterior, no obstante, siempre existe el deseo de mejorar la capacidad de los inhibidores de corrosión mientras se reduce la cantidad de compuestos que contienen fósforo que pueden alterar la función de varios catalizadores usando para tratar el petróleo crudo, como así como el deseo de que tales inhibidores se puedan producir a partir de materiales de partida de menor costo o más disponibles.

Otro enfoque para la prevención de la corrosión por ácido nafténico es el uso de un agente químico para formar una barrera entre el crudo y el equipo de la unidad de procesamiento de hidrocarburos. Esta barrera o película evita que los agentes corrosivos alcancen la superficie del metal y generalmente es un material hidrófobo. Gustavsen *et al.* NACE Corrosion 89 meeting, paper no. 449, Apr. 17-21, 1989, detalla los requerimientos para un buen agente de filmación. La Patente de los Estados Unidos Núm. 2.252.254 desvela uno de tales agentes formadores de película, fenol sustituido con alquilo sulfonado, y eficaz contra la corrosión por ácido nafténico.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.182.013 concedida a Petersen *et al.* el 26 de enero de 1993 describe otro procedimiento de inhibición de la corrosión por ácido nafténico del petróleo crudo, que comprende introducir en el aceite una cantidad eficaz de un polisulfuro orgánico. Este es otro ejemplo de una especie de azufre que inhibe la corrosión. La sulfuración como fuente de corrosión se detalló anteriormente. Aunque el procedimiento no se comprende bien, se ha determinado que si bien el azufre puede ser un agente anticorrosivo eficaz en pequeñas cantidades, en concentraciones suficientemente altas, se convierte en un agente de corrosión.

El fósforo puede formar una barrera eficaz contra la corrosión sin azufre, pero la adición de agentes sulfurantes a la corriente del procedimiento que contiene fósforo produce una película compuesta de sulfuros y fosfatos. Esto da como resultado un rendimiento mejorado así como una disminución de requerimiento de fósforo. Esta invención se refiere a la adición deliberada de agentes sulfurantes a la corriente del procedimiento cuando se usan materiales a base de fósforo para el control de la corrosión para acentuar esta interacción.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.314.643 de Edmondson *et al.*, describe un procedimiento para la inhibición de la corrosión causada por el ácido nafténico y los compuestos de azufre durante el procesamiento a temperatura elevada del petróleo crudo mediante el uso de un inhibidor de corrosión que consiste en una combinación de trialquilfosfato y un fosfonato-fenato sulfuro de metal alcalinotérreo, que funciona eficazmente como inhibidor de las superficies metálicas internas de los equipos usados en las operaciones de refinación de petróleo crudo.

Ha sido reivindicado que los polisulfuros orgánicos (Babaian-Kibala, Patente de los Estados Unidos Núm. 5.552.085), fosfitos orgánicos (Zetlmeisl, Patente de los Estados Unidos Núm. 4.941.994) y ésteres de fosfato/fosfito (Babaian-

Kibala, Patente de los Estados Unidos Núm. 5.630.964) son eficaces en fase rica en hidrocarburos contra la corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, su alta solubilidad en aceite conlleva el riesgo de contaminación de la corriente lateral del destilado por fósforo.

5 El ácido fosfórico ha sido usado principalmente en fase acuosa para la formación de una película de complejo de fosfato/hierro sobre superficies de acero para la inhibición de la corrosión u otras aplicaciones (Patente británica Núm. 8667 de 1906 de Coslett, Patentes de los Estados Unidos Núm. 3.132.975, 3.460.989 y 1.872.091). También ha sido informado del uso de ácido fosfórico en ambientes no acuosos de alta temperatura (petróleo) con el propósito de mitigar el ensuciamiento (Patente de los Estados Unidos Núm. 3.145.886).

10 El documento WO 2003/093399 desvela el uso de un agente de tratamiento para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, en el que el agente de tratamiento comprende al menos un complejo con exceso de base de sal y un agente complejante de ácido orgánico. El compuesto de azufre, fósforo y olefina del documento O 2003/093399 es un "producto de reacción tratado con vapor de pentasulfuro de fósforo y poliisobutileno".

15 El documento US 2.688.612 no aborda el problema de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Según el documento US 2.688.612, el compuesto sugerido es un agente de adición de lubricante (y no un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico) que es un producto de reacción hidrolizado al vapor neutralizado o no neutralizado de pentasulfuro de fósforo y poliisobutileno.

El documento WO 2008/120236 desvela un compuesto de olefina, fósforo y azufre producido por reacción de olefina con pentasulfuro de fósforo.

20 Aún existe la necesidad continua de desarrollar opciones adicionales para mitigar la corrosividad de los crudos ácidos a un costo menor. Esto es especialmente cierto en épocas de bajos márgenes de refinación y alta disponibilidad de crudos corrosivos provenientes de fuentes tales como Europa, China o África e India. La presente invención aborda esta necesidad

Objetos y ventajas de la presente invención

Por consiguiente, los objetos y ventajas de la presente invención son descritos a continuación.

25 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición química que proporcionará inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura muy eficaz así como inhibición de la corrosión por azufre.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición inhibidora de la corrosión, que sea muy estable incluso a alta temperatura.

30 Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición inhibidora de la corrosión que tiene un índice de acidez muy bajo.

Síntesis de la invención

La presente invención se refiere a una composición inhibidora de la corrosión por ácido nafténico y un procedimiento para la inhibición de corrosión por ácido nafténico y/o inhibición de corrosión de azufre reivindicado en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición inhibidora de la corrosión por ácido nafténico que comprende una mezcla química de:

i) cantidad inhibidora de la corrosión de un compuesto A de azufre, fósforo y olefina; y

40 ii) cantidad inhibidora de la corrosión de un compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en:

a) compuesto B, y

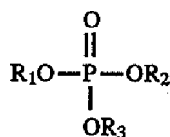
b) compuesto C;

en la que dicho compuesto A de azufre, fósforo y olefina se produce mediante la reacción de olefina con pentasulfuro de fósforo en presencia de una cantidad catalítica de azufre para formar una mezcla de reacción,

45 en la que la relación molar de dicha olefina a dicho pentasulfuro de fósforo está entre 1:0,05 a 1:1,5, preferentemente 1:1;

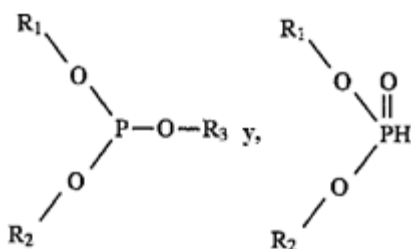
en la que dicha olefina es poliisobutileno;

en la que dicho compuesto B es un éster de fosfato de la fórmula:



- 5 en la que cada uno de R₁ y R₂ son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y restos que tienen de uno a treinta átomos de carbono, y R₃ es un resto que tiene uno a treinta átomos de carbono; y

en la que dicho compuesto C es un compuesto de fosfito que contiene arilo que excluye nitrógeno que tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en:



- 10 en la que R₁, R₂ y R₃ son arilo o alquilo C₆ a C₁₂ y al menos un grupo R es un radical arilo; y
- en la que dicha cantidad inhibidora de la corrosión de dicha mezcla de dicho compuesto A, y dicho uno de los compuestos organofosforados seleccionados del grupo que consiste en dicho compuesto B, y dicho compuesto C es de 1 ppm a 5000 ppm.

- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico y/o inhibición de corrosión de azufre de superficies metálicas de unidades de procesamiento de hidrocarburos, dichas unidades de procesamiento que comprenden columnas de destilación, separadores, bandejas, bombas alrededor de las tuberías y equipos relacionados, usando una composición inhibidora según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 anteriores, que comprende las etapas de:

- 20 a. calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico y/o compuestos de azufre, para vaporizar una porción de dicho hidrocarburo;
- b. condensar una porción de los vapores de hidrocarburo, pasar a través de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para producir un destilado condensado;
- 25 c. añadir a dicho destilado, antes de que dicho destilado condensado retorne a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos o recolecte como un producto, de 1 ppm a 5000 ppm, preferentemente de 1 ppm a 300 ppm de dicha composición inhibidora, en la que la relación en peso de dicho compuesto A a dicho compuesto B es de 0,1:2 a 2:0,1, y la relación de dicho compuesto A a dicho compuesto C es de 0,1:2 a 2:0,1;
- 30 d. dejar que dicho destilado condensado que contiene dicha composición inhibidora entre en contacto con dichas superficies metálicas de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para formar una película protectora en dichas superficies por la cual cada superficie está inhibida contra la corrosión;
- e. dejar que dicho destilado condensado regrese a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, o sea recogido como dicho producto.

- 35 Inesperadamente, el inventor de la presente invención ha descubierto que una combinación de compuestos organofosforados de azufre y cualquier otro compuesto de fósforo, tales como fosfatos, fosfitos y fosfonatos, funciona de manera muy eficiente en el control de la corrosión por ácido nafténico, lo que proporciona un efecto sinérgico de la combinación de compuestos de fósforo. El compuesto de azufre organofosforado se obtiene a partir de la reacción del hidrocarburo R₁, tales como las olefinas, con pentasulfuro de fósforo, en presencia de polvo de azufre. Entre los otros compuestos de fósforo, los preferentes son el tributilfosfato y fosfito de diisodecilfenilo.

- 40 Las olefinas preferentes tienen dobles enlaces, en los que el doble enlace está presente en forma interna o terminal. Los detalles sobre dicho hidrocarburo R₁ se dan a continuación: Como se mencionó anteriormente, el término "hidrocarburo" como se usa en la presente memoria significa cualquiera de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, cuyos grupos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, o un grupo arilo. El término hidrocarburo

también incluye aquellos grupos pero en los que han sido opcionalmente sustituidos. Si el hidrocarburo es una estructura ramificada que tiene sustituyentes en el mismo, entonces la sustitución puede estar en el esqueleto del hidrocarburo o en la ramificación; alternatively, las sustituciones pueden estar en el esqueleto de hidrocarburos y en la rama.

- 5 Preferentemente, R_1 es un grupo alquilo o alquenilo opcionalmente sustituido. En un aspecto, R_1 es un grupo alquilo opcionalmente sustituido. En otro aspecto, R_1 es un grupo alquenilo opcionalmente sustituido.

El término "alquenilo" se refiere a un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, que puede comprender uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Los ejemplos de grupos alquenilo incluyen propilenilo, butenilo, isobutenilo, pentenilo, 2,2-metilbutenilo, 3-metilbutenilo, hexanilo, heptenilo, octenilo y polímeros de los mismos.

- 10 En un aspecto, R_1 es un grupo alquilo o alquenilo ramificado opcionalmente sustituido. Preferentemente, R_1 es un grupo poliisobutenilo (PIB).

Los PIB convencionales y los denominados PIB de "alta reactividad" (ver, por ejemplo, EP-B-0565285) son adecuados para su uso en esta invención. La alta reactividad en este contexto se define como un PIB en el que al menos el 50%, preferentemente el 70% o más, de los dobles enlaces olefínicos terminales son del tipo vinilideno, por ejemplo, los compuestos GLISSOPAL disponibles de BASF.

- 15 En un aspecto, R_1 tiene entre 10 y 1.000 átomos de carbono, preferentemente entre 4 y 200 átomos de carbono. En un aspecto, R_1 tiene un peso molecular de 200 a 10.000, preferentemente de 200 a 1.300.

- 20 El fosfato de trialquilo tal como fosfato de tributilo contiene un resto alquilo de C_1 - C_{12} de manera que los compuestos contemplados con la eficacia deseada y dentro de la descripción de la presente invención incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo y fosfato de tripentilo. Debido a su fácil disponibilidad comercial, el tributilfosfato puede ser considerado el compuesto preferente.

- 25 La cantidad más eficaz del inhibidor de corrosión que se va a usar de acuerdo con la presente invención puede variar de acuerdo con las condiciones operativas locales y del hidrocarburo particular que se esté procesando. Por tanto, la temperatura y otras características del sistema de corrosión ácida pueden influir en la cantidad de inhibidor o mezcla de inhibidores para usar. Generalmente, cuando las temperaturas operativas y/o las concentraciones de ácido son más altas, se requerirá una cantidad proporcionalmente más alta de inhibidor de corrosión. Se ha encontrado que la concentración de inhibidores de corrosión o mezcla de inhibidores añadidos al petróleo crudo puede variar de aproximadamente 1 ppm a 5.000 ppm. También ha sido descubierto que es preferente añadir los inhibidores a una tasa de dosificación inicial relativamente alta de 2.000-3.000 ppm y mantener este nivel durante un período de tiempo relativamente corto hasta que la presencia del inhibidor induzca la acumulación de un recubrimiento protector contra la corrosión en las superficies metálicas.

Una vez establecida la superficie protectora, la tasa de dosificación necesaria para mantener la protección puede ser reducida a un intervalo operativo normal de aproximadamente 100-1.500 ppm sin un sacrificio sustancial de la protección.

- 35 El inventor de la presente invención ha llevado a cabo una amplia experimentación para verificar la eficacia de la inhibición de la corrosión en caso de corrosión por ácido nafténico, mediante la experimentación con diferentes proporciones de compuesto A, es decir, poliisobutileno más pentasulfuro de fósforo más polvo de azufre y compuesto de azufre. B, es decir, fosfato de tributilo en la combinación mencionada anteriormente de estos compuestos. También fueron realizados experimentos usando el compuesto A solo y el compuesto B solo por separado.

- 40 El inventor de la presente invención también ha llevado a cabo una amplia experimentación para verificar la eficacia de la inhibición de corrosión en caso de corrosión por ácido nafténico, experimentando con diferentes proporciones de compuesto A, es decir, poliisobutileno más pentasulfuro de fósforo más polvo de azufre y compuesto C, es decir, fosfito de diisodecilfenilo en la combinación mencionada anteriormente de estos compuestos. También se realizaron experimentos usando el compuesto A solo y el compuesto B solo y el compuesto C solo, por separado.

- 45 El compuesto "A" reaccionado es obtenido por la reacción de las olefinas con P_2S_5 (pentasulfuro de fósforo) en presencia de polvo de azufre. Las olefinas preferentes tienen enlaces dobles, en los que el doble enlace está presente en forma interna o terminal.

El ejemplo de olefinas con doble enlace interno incluye beta-olefinas.

- 50 El ejemplo de olefinas de doble enlace terminal incluye alfa-olefinas. Estas olefinas tienen de 5 a 30 átomos de carbono. Estas olefinas son alternatively olefinas poliméricas tales como poliisobutileno de alta reactividad que contiene más del 70% de doble enlace de vinilideno, y poliisobutilenos normales que contienen vinilo, vinilideno y otros grupos de productos químicos similares.

La relación de P_2S_5 a olefina es preferentemente de 0,05 a 2 moles de P_2S_5 a 1 mol de olefinas. El polvo de azufre está presente en cantidad catalítica, es decir, el polvo de azufre es de 0,5% a 5% de olefina en peso.

La realización más preferente de la presente invención es descrita a continuación:

Se carga una cantidad pesada de HRPIB (poliisobutileno altamente reactivo), pentasulfuro de fósforo y polvo de azufre en un balón de cuatro bocas limpio, equipado con entrada de nitrógeno, agitador y termómetro, de este modo se forma una mezcla de reacción.

5 Esta mezcla de reacción se agita y se calienta a una temperatura de 160 °C bajo purga de gas nitrógeno. A esta temperatura de 160 °C, la reacción lleva al desarrollo de gas sulfuro de hidrógeno (H₂S). La temperatura de la mezcla de reacción es mantenida ahora entre 160 °C y 180 °C, durante un período de 1 hora a 2 horas. Después, la temperatura de la mezcla es aumentada a 220 °C. A continuación, la mezcla de reacción es mantenida a esta temperatura de 220 °C durante 6 horas.

10 Después, la masa de reacción resultante es enfriada a una temperatura de 100 °C, cuando se purga nitrógeno gaseoso en la masa de reacción resultante, para expulsar el sulfuro de hidrógeno presente en la misma. El compuesto de azufre, poliisobutileno y fósforo resultante se usa como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura. Este compuesto es usado en forma pura, o diluido en un disolvente adecuado tal como xileno, tolueno y disolvente aromático como cualquier otro disolvente adecuado para lograr la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura.

15 La presente invención está dirigida a un procedimiento de inhibición de la corrosión en las superficies metálicas de las unidades de procesamiento que procesan hidrocarburos tal como petróleo crudo y sus fracciones que contienen ácido nafténico. La invención es explicada en detalle en su forma más simple en la que son llevadas a cabo las siguientes etapas de procedimiento, cuando es usada para procesar petróleo crudo en unidades de procedimiento tal como una unidad de destilación. Pueden ser usadas etapas similares en diferentes unidades de procesamiento, tal como bomba alrededor de las tuberías, intercambiadores de calor y otras unidades de procesamiento.

Estas etapas del procedimiento son explicadas a continuación:

- a) calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico, para vaporizar una porción de dicho hidrocarburo;
- b) dejar que los vapores de hidrocarburo se eleven en una columna de destilación;
- 25 c) condensar una porción de los vapores de hidrocarburo que pasan a través de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para producir un destilado condensado;
- d) añadir al destilado de 1 ppm a 5000 ppm de una composición inhibidora (A+B) o compuesto de combinación (A+C) de la presente invención;
- 30 e) dejar que el destilado que contiene el compuesto de combinación (A+B) o compuesto de combinación (A+C) entre en contacto sustancialmente con las superficies metálicas enteras de la unidad de destilación para formar una película protectora sobre dicha superficie, por lo que se inhibe la corrosión en dicha superficie.

35 Es ventajoso tratar la columna de destilación, bandejas, bomba alrededor de las tuberías y equipo relacionado para evitar la corrosión por ácido nafténico, cuando los vapores condensados de los fluidos de hidrocarburos destilados entran en contacto con equipos metálicos a temperaturas superiores a 200 °C y preferentemente 400 °C. El compuesto de combinación (A + B) o el compuesto de combinación (A + C) como aditivo generalmente es añadido al destilado condensado y se deja que el destilado condensado entre en contacto con las superficies metálicas de la columna de destilación, empaquetamiento, bandejas, bomba alrededor de las tuberías, y equipo relacionado a medida que el destilado condensado pasa por la columna hacia el recipiente de destilación. El destilado también se puede recolectar como producto. Los inhibidores de corrosión de la presente invención permanecen en el producto recolectado resultante.

40 En la práctica comercial, los aditivos de esta invención se pueden agregar a un retorno de destilado para controlar la corrosión en una bandeja de extracción y en el empaquetamiento de la columna, mientras que una segunda inyección se puede agregar a un retorno de aceite en spray inmediatamente debajo de las bandejas de extracción para proteger el empaquetamiento de la torre y las bandejas debajo de la bandeja de extracción de destilado. No es tan crítico dónde se agrega el aditivo de la invención siempre que se agregue al destilado que después se devuelve al recipiente de destilación, o que se ponen en contacto con las superficies interiores metálicas de la columna de destilación, bandejas, bomba alrededor de las tuberías, y equipo relacionados.

45 El procedimiento de uso del compuesto de poliisobutileno, fósforo y azufre de la presente invención para lograr la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura es explicado a continuación con la ayuda de los ejemplos 1 y 2.

El ejemplo 3 muestra el uso del compuesto B.

El Ejemplo 4 muestra el uso del compuesto de combinación (A + B).

El Ejemplo 5 muestra el uso del compuesto C.

El Ejemplo 6 muestra el uso del compuesto de combinación (A+C).

El compuesto B del compuesto de combinación (A+B) de la presente invención es fácilmente obtenido de forma comercial. El compuesto C del compuesto de combinación (A+C) de la presente invención es fácilmente obtenido de forma comercial.

5 **Ejemplo 1**

Son cargadas las cantidades pesadas de 68,16 g de HRPIB comercialmente disponible (poliisobutileno de alta reactividad con un peso molecular aproximado de 950), 30,31 g de pentasulfuro de fósforo y 1,51 g de polvo de azufre en un balón de cuatro bocas limpio, equipado con entrada de N₂, agitador y termómetro, de este modo es formada una mezcla de reacción. Esto da una relación molar de 1: 1 de pentasulfuro de fósforo a olefina.

- 10 La mezcla de reacción es agitada y calentada a una temperatura de 160 °C bajo purga con gas nitrógeno. La purga con gas N₂ lleva a la eliminación del gas sulfuro de hidrógeno, generado durante la reacción. La temperatura de la mezcla de reacción es mantenida entre 160 °C y 180 °C, durante un período de 1 hora a 2 horas. Después, la temperatura de la mezcla es aumentada a 220 °C y la mezcla es mantenida a esta temperatura durante 6 a 10 horas. Después, la masa de reacción resultante es enfriada a 100 °C cuando es purgado gas nitrógeno en esta, para
- 15 expulsar el gas sulfuro de hidrógeno presente en la misma. El compuesto de poliisobutileno, fósforo y azufre resultante se usó como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura, así como como inhibidor de la corrosión por azufre. Este compuesto es usado en forma pura, o diluido en un disolvente adecuado tal como xileno, tolueno y disolvente aromático así como cualquier otro disolvente adecuado para lograr la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura así como la corrosión por azufre.
- 20 La síntesis mencionada anteriormente se lleva a cabo para diferentes relaciones molares de 1: 1, 1: 0,5 y 1: 0,25 de HRPIB a pentasulfuro de fósforo. Es llevada a cabo una síntesis similar usando poliisobutileno normal en lugar de HRPIB, con una relación molar de 1:0,35.

Ejemplo 2

Prueba de corrosión por ácido nafténico a alta temperatura

- 25 En este ejemplo, son analizadas diversas cantidades de una formulación 50% de la composición preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 para determinar la eficiencia de inhibición de la corrosión en cupones de acero en aceite caliente que contiene ácido nafténico. Es usado un cupón de pérdida de peso en la prueba de inmersión para evaluar el compuesto de la invención por su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a una temperatura de 290 °C. Son usadas diferentes dosis, tal como 300, 400 y 600 ppm del compuesto de la invención, como solución activa 50%.

- 30 Es llevada a cabo una prueba de inhibición de la corrosión en un cupón de acero sin usar ningún aditivo. Esta prueba proporciona una lectura de prueba del blanco.

- El aparato de reacción consiste en un balón de cuatro bocas de un litro equipado con condensador de agua, tubo purgador de N₂, bolsa de termómetro con termómetro y varilla agitadora. Son introducidos en el matraz 600 g (aproximadamente 750 ml) de aceite de hidrocarburo de parafina (D - 130). La purga de gas N₂ es iniciada con un
- 35 caudal de flujo de 100 cc/minuto y la temperatura es aumentada a 100 °C, temperatura mantenida durante 30 minutos. Es añadido a la mezcla de reacción un compuesto del ejemplo 1 que comprende poliisobutileno y pentasulfuro de fósforo con polvo de azufre. La mezcla de reacción es agitada durante 15 minutos a una temperatura de 100 °C. Después de retirar el agitador, la temperatura de la mezcla de reacción es aumentada a 290 °C. Es sumergido un cupón CS 1010 de acero al carbono de pérdida de peso previamente pesado con dimensiones de 76 mm x 13 mm x
- 40 1,6 mm. Después de mantener esta condición durante 1 hora a 1,5 horas, son añadidos a la mezcla de reacción 31 g de ácido nafténico (calidad comercial con un índice de acidez de 230 mg/KOH). Es recolectada una muestra de un gramo de peso de mezcla de reacción para la determinación del índice de acidez, que se halló que es de aproximadamente 11,7. Esta condición es mantenida durante cuatro horas. Después de este procedimiento, es retirado el cupón de metal, es enjuagado el exceso de petróleo y es eliminado el exceso de producto de corrosión de
- 45 la superficie metálica. Después, es pesado el cupón de metal y es calculada la tasa de corrosión en mils por año.

Cálculo de la eficiencia de la inhibición de la corrosión

El procedimiento usado para calcular la eficiencia de inhibición de la corrosión es proporcionado a continuación. En este cálculo, la eficiencia de inhibición de la corrosión proporcionada por el compuesto aditivo es calculada mediante la comparación de la pérdida de peso debida al aditivo con la pérdida de peso del cupón blanco (sin ningún aditivo).

$$\text{Eficiencia de inhibición de corrosión} = \frac{(\text{Pérdida de peso para el blanco sin aditivo}) - (\text{pérdida de peso con aditivo})}{(\text{pérdida de peso para el blanco sin aditivo})} \times 100$$

50

Las magnitudes calculadas son ingresadas en las Tablas en columnas adecuadas.

Los resultados de los experimentos son presentados en la Tabla I y II.

Los resultados de prueba de los experimentos realizados mediante el uso de poliisobutileno normal son presentados en la Tabla III.

La tasa de corrosión en MPY (mils por año) es calculada mediante la fórmula,

$$\text{MPY} = \frac{534 \times \text{Pérdida de peso en mg}}{(\text{Densidad en g/cc}) \times \text{Área en in}^2 \times \text{Tiempo de prueba en horas}}$$

Ejemplo 3

El inventor de la presente invención ha llevado a cabo experimentos para probar la eficacia de un compuesto de fósforo B comercialmente disponible, tal como fosfato de tributilo, en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. En los experimentos son usadas diferentes dosis de fosfato de tributilo, tal como 75, 90 y 100 ppm. El resultado de algunos de estos experimentos es presentado en la Tabla 5.

Ejemplo 4

El inventor de la presente invención ha llevado a cabo experimentos para probar la eficacia sinérgica de una combinación de los compuestos A y B, en la que el compuesto A representa poliisobutileno de alta reactividad más pentasulfuro de fósforo más azufre en polvo y el compuesto B representa fosfato de tributilo (el compuesto B es usado como está comercialmente disponible). En la experimentación son usadas diferentes dosis totales de la combinación de compuestos de combinación de inhibidores, tal como 300 ppm y 400 ppm. De manera similar, en estos experimentos son usadas diferentes proporciones de compuesto A y compuesto B. Estas diferentes proporciones porcentuales de A: B son 67:33, 70:30, 75:25 y 81:19. El resultado de estos experimentos es presentado en las Tablas 6 a 8.

Ejemplo 5

Mediante el uso de etapas del procedimiento similares a los del ejemplo 2, el inventor de la presente invención ha llevado a cabo los experimentos para probar la eficacia de otro compuesto de fósforo C comercialmente disponible, tal como fosfito de diisodecilfenilo, en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. En los experimentos son usadas diferentes dosis activas de fosfito de diisodecilfenilo, tal como 75, 90, 120 y 150 ppm. Los resultados de estos experimentos son presentados en la Tabla 9.

Ejemplo 6

Usando las etapas del procedimiento similares a los del ejemplo 5, el inventor de la presente invención ha llevado a cabo experimentos, para probar la eficacia sinérgica de una combinación de los compuestos A y C, en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, donde el compuesto A representa poliisobutileno de alta reactividad más pentasulfuro de fósforo más cantidad catalítica de polvo de azufre y el compuesto C representa fosfito de diisodecilfenilo, (el compuesto C es usado como está comercialmente disponible). En la experimentación son usadas diferentes dosis activas totales de combinación de compuestos de combinación de inhibidores tales como 195, 200, 210, 250, 300 ppm. De manera similar, estas dosis activas totales incluían diferentes proporciones de compuestos activos A y C. Estas diferentes proporciones de A: C incluyen 105: 90, 90: 120, 100: 100, 140: 60, 110: 90, 130: 120 y 180: 120 los resultados de estos experimentos son presentados en la Tabla 10.

Tabla 1: Prueba de inhibición de la corrosión (con relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo = 1:1) (Ejemplo - 2)

Expe r. Núm.	Compuesto inhibidor	Dosis en ppm	Dosis efectiva en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión en MPY	Eficiencia de la inhibición de corrosión en %
1	(Solo blanco)	-	-	89,5	529,89	0
2	Composición según Ejemplo 1	200	100	63,3	371,23	29,27
3	Composición según Ejemplo 1	300	150	39,6	232,24	55,75
4	Composición según Ejemplo 1	400	200	15,2	89,114	83,02
5	Composición según Ejemplo 1	600	300	3,8	12,31	95,75
6	Composición según Ejemplo 1	650	325	0,3	1,5	99,67

Tabla 2: Prueba de inhibición de la corrosión (con relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo = 1:0,5) (Ejemplo - 2)

Experimento Núm.	Compuesto inhibidor	Dosis en ppm	Dosis efectiva en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión en MPY	Eficiencia de la inhibición de corrosión en %
15	- (Solo blanco)	--	--	87,7	439	0
	Composición según Ejemplo 1	500	250	21,5	107,62	75,48

Tabla 3: Prueba de inhibición de la corrosión (con relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo = 1:0,25) (Ejemplo - 2)

Experimento Núm.	Compuesto inhibidor	Dosis en ppm	Dosis efectiva en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión en MPY	Eficiencia de la inhibición de corrosión en %
15	- (Solo blanco)	--	--	87,7	439	0
8	Composición según Ejemplo 1	500	250	50,6	253,3	42,3
9	Composición según Ejemplo 1	1000	500	14,2	71,08	83,81
10	Composición según Ejemplo 1	1500	750	2,0	10,1	97,72

Tabla 4: Prueba de inhibición de la corrosión (con relación molar de Poliisobutileno normal a Pentasulfuro de fósforo = 1:0,35)

Expe r. Núm.	Compuest o inhibidor	Dosis en ppm	Dosis efectiva en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión en MPY	Eficiencia de la inhibición de corrosión en %
	- (Solo blanco)	--	--	87,7	439	0
11	Composición según Ejemplo 1	600	300	40	200,21	54,39

Tabla 5: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor B = Fosfato de tributilo)

Experiment o Núm.	Compuesto inhibidor	Dosis en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión MPY	Eficiencia de la inhibición de corrosión en %
1	- (Solo blanco)	--	89,5	529,89	0
12	Fosfato de tributilo (como está comercialmente disponible) sin ningún disolvente	75	55,5	325,49	37,99
13	Compuesto según el Experimento Núm. 12	90	21,95	128,73	75,48
14	Compuesto según el Experimento Núm. 12	100	14,35	84,16	83,97

Tabla 6: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor = A + B)

Compuesto A = 50% de Poliisobutileno más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de Polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente

Compuesto B = Fosfato de tributilo (como está comercialmente disponible) sin ningún disolvente.

M.R. = Relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo

Expe r. Núm.	M.R	Compuest o inhibidor	Dosis en (ppm)			Pérdida de peso (mg)	Tasa de corrosión en (MPY)	Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)
			Compuest o A	Compuest o B	Dosis total A + B			
15	--	(Blanco)	--	--	--	87,70	439	0
16	1:1	A+B	120	80	200	0	10	100
17	1:1	A+B	150	75	225	2,2	11,01	97,49
18	1:1	A+B	180	60	240	0,7	3,5	99,20

Tabla 7: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor = A + B)

Compuesto A = 50% de Poliisobutileno más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de Polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente

Compuesto B = Fosfato de tributilo (como está disponible comercialmente) sin ningún disolvente.

M.R. = Relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo

Exper. Núm.	M.R.	Compuesto inhibidor	Dosis en (ppm)			Pérdida de peso (mg)	Tasa de corrosión en (MPY)	Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)
			Compuest o A	Compuest o B	Dosis total A + B			
1	--	(Solo blanco)	--	--	--	89,5	529,89	0
19	1:1	A+B	200	100	300	2,73	16,01	96,95
20	1:1	A+B	210	90	300	2,90	17,00	96,76
21	1:1	A+B	225	75	300	5,30	31,08	94,08
22	1:1	A+B	325	75	400	4,70	27,56	94,75

Tabla 8: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor = A + B)

Compuesto A = 50 % de Poliisobutileno más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de Polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente

Compuesto B = Fosfato de tributilo (como está disponible comercialmente) sin ningún disolvente.

M.R. = Relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo

Experimento Núm.	M.R.	Comp. inhibidor	Dosis en (ppm)			Pérdida de peso (mg)	Tasa de corrosión en (MPY)	Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)
			Comp. A	Comp. B	Dosis total A + B			
15	--	(Solo blanco)	--	--	--	87,7	439	0
23	1:0,5	A + B	300	75	375	1,8	9,01	97,95
24	1:0,5	A + B	330	60	390	5,2	26,03	94,07
25	1:0,5	A + B	255	45	300	39,4	197,21	55,07

Tabla 9: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor C = Fosfito de diisodecilfenilo como está comercialmente disponible sin ningún disolvente)

Experimento Núm.	Compuesto inhibidor	Dosis en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión en MPY	Eficiencia de la inhibición de corrosión en %
15	(Solo blanco)	--	87,70	439	0
26	Fosfito de diisodecilfenilo sin ningún disolvente	75	73,90	369,90	15,74
27	Compuesto según el Experimento Núm. 26	90	58,5	292,81	33,30
28	Compuesto según el Experimento Núm. 26	120	21,0	105,11	76,05
29	Compuesto según el Experimento Núm. 26	150	1,60	8,01	98,18

Tabla 10: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor = A + C)

Compuesto A = 50 % de Poliisobutileno más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de Polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente Compuesto C = Fosfito de diisodecilfenilo como está disponible comercialmente sin ningún disolvente								
Exper. Núm.	M.R.	Compuesto inhibidor	Dosis en (ppm)			Pérdida de peso (mg)	Tasa de corrosión en (MPY)	Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)
			Comp. A	Comp. C	Dosis total A + C			
15	--	(Solo blanco)	--	--	--	87,7	439	0
30	1:1	A + C	210	90	300	4,9	24,53	94,41
31	1:1	A + C	180	120	300	0,7	3,5	99,20
32	1:1	A + C	200	100	300	0,3	1,5	99,66
33	1:1	A + C	280	60	340	0,4	2,0	99,54
34	1:1	A + C	220	90	310	0,1	0,5	99,89
35	1:0,5	A + C	260	120	380	1,5	7,51	98,29
36	1:0,5	A + C	360	120	480	3,4	17,02	96,12

Tabla 11: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor = A + B)

Compuesto A = 50 % de Poliisobutileno normal más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de Polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente Compuesto B = Fosfato de tributilo (como está comercialmente disponible) sin ningún disolvente. M.R. = Relación molar de Poliisobutileno a Pentasulfuro de fósforo								
Exper. Núm.	M.R.	Comp. inhibidor	Dosis en (ppm)			Pérdida de peso (mg)	Tasa de corrosión en (MPY)	Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)
			Comp. A	Comp. B	Dosis total A+B			
15	--	(Solo blanco)	--	--	--	87,7	439	0
7	1: 0,35	A + B	320	90	410	1,3	6,5	98,52

Tabla 12: Prueba de inhibición de la corrosión (Compuesto inhibidor = A + C)

Compuesto A = 50 % de Poliisobutileno normal más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de Polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente								
Compuesto C = Fosfito de diisodecilfenilo como está comercialmente disponible sin ningún disolvente								
Exper. Núm.	M.R.	Compuesto inhibidor	Dosis en (ppm)			Pérdida de peso (mg)	Tasa de corrosión en (MPY)	Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)
			Comp. A	Comp. C	Dosis total A+ C			
15	--	(Solo blanco)	--	--	--	87,7	439	0
38	1: 0,35	A + C	360	120	480	24,2	121	72,41

Discusión de los resultados presentados en las Tablas

5 La discusión detallada dada a continuación con respecto a los resultados presentados en las Tablas 1 a 12 para los experimentos descritos en los Ejemplos 1 a 6 explica la eficacia de los compuestos inhibidores aditivos de la presente invención en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura o inhibición de la corrosión por azufre.

El compuesto inhibidor aditivo de la presente invención, que es muy eficaz en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura, comprende una mezcla de un compuesto A con cualquiera de los dos compuestos B y C, en el que,

10 **A** = 50% del producto de reacción de poliisobutileno más Pentasulfuro de fósforo + Cantidad catalítica de polvo de azufre (según el ejemplo 1) y 50% de disolvente.

B = Fosfato de tributilo, (como está comercialmente disponible), sin ningún disolvente.

C = Fosfito de diisodecilfenilo, (como está comercialmente disponible), sin ningún disolvente.

15 Los resultados presentados en las Tablas 1 a 12, muestran por separado la eficacia de cada uno de los tres compuestos A, B y C y también muestran por separado la eficacia de cada una de las dos mezclas (A + B) y (A + C). El análisis detallado ofrecido a continuación muestra una eficacia muy mejorada en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura de cada una de las dos mezclas (A + B) y (A + C), en comparación con la eficacia de cada uno de los compuestos A, B y C por separado. La eficacia muy mejorada del compuesto inhibidor de la presente invención, es decir de las mezclas (A + B) o (A + C), es observada en la muy alta eficiencia de inhibición de la corrosión, incluso con la reducción de la dosis total de los componentes activos.

20 Las Tablas 1 a 3 muestra los resultados de la eficacia de compuesto A, para tres relaciones molares diferentes de poliisobutileno de alta reactividad a pentasulfuro de fósforo, tal como 1:1, 1:0,5 y 1:0,25. La Tabla 4 muestra los resultados de la eficacia del compuesto A con relación molar de Poliisobutileno normal a Pentasulfuro de fósforo, tal como 1:0,35.

25 La Tabla 5 muestra los resultados de la eficacia del compuesto B, es decir, Fosfato de tributilo, como está comercialmente disponible, sin ningún disolvente.

La Tabla 9 muestra los resultados de la eficacia del compuesto C, es decir Fosfito de diisodecilfenilo, como está comercialmente disponible, sin ningún disolvente.

30 Las Tablas 6 a 8 muestran la eficacia del compuesto aditivo que comprende la mezcla (A + B) de la presente invención, con dos relaciones molares 1:1 y 1:0,5 de dos componentes de A, es decir, Poliisobutileno de alta reactividad y Pentasulfuro e fósforo.

La Tabla 10 muestra la eficacia de compuesto aditivo que comprende la mezcla (A + C) de la presente invención, con relación molar de 1:1 de Poliisobutileno de alta reactividad y Pentasulfuro de fósforo.

35 **Discusión sobre la eficacia muy alta de la mezcla (A+B), es decir, el compuesto aditivo de la presente invención, en la inhibición de corrosión por ácido nafténico**

a) Con referencia a la Tabla 1, es requerida la dosis activa eficaz del compuesto A (relación molar 1:1) de 300 ppm y 325 ppm para lograr la eficiencia de inhibición de la corrosión de 95,75% y 99,67%

respectivamente.

b) Con referencia a la Tabla 2, es requerida la dosis activa eficaz del compuesto A (relación molar 1:0,5) de 250 ppm para lograr la eficiencia de inhibición de la corrosión de 75,48%.

5 c) Con referencia a la Tabla 3, es requerida la dosis activa eficaz del compuesto A (relación molar 1:0,25) de 500 ppm y 750 ppm para lograr la eficiencia de inhibición de la corrosión de 83,81% y 97,72% respectivamente.

d) Con referencia a la Tabla 4, la dosis activa eficaz del compuesto A, con Poliisobutileno normal (relación molar 1:0,35) de 300 ppm proporciona una eficiencia de inhibición de la corrosión de solo 54,39%.

10 e) Con referencia a la Tabla 5, la dosis activa eficaz del compuesto B, de 100 ppm proporciona una eficiencia de inhibición de la corrosión de solo 83,97%.

f) En contraste, con referencia a la Tabla 6, la dosis total eficaz de la mezcla (A+B) de 150 ppm (75 ppm de A y 75 ppm de B) y 150 ppm (90% de A y 60 ppm de B) proporciona una eficiencia de inhibición de la corrosión de 97,49% y 99,20 % respectivamente.

15 Esto muestra claramente la inventiva de la mezcla (A + B) de la presente invención, ya que es lograda una eficiencia de la inhibición de la corrosión muy alta de aproximadamente 97% y 99% con dosis activas totales eficaces muy bajas de la mezcla (A + B), es decir, 150 ppm. Esto producirá enormes ahorros debido a dosis muy bajas de mezcla.

Discusión sobre la eficacia muy alta de la mezcla (A+C), es decir, el compuesto aditivo de la presente invención, en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico.

20 Con referencia a la Tabla 9, la dosis activa eficaz del compuesto C, de 120 ppm y 150 ppm proporciona una eficiencia de inhibición de la corrosión de 76,05 % y 98,18%.

En contraste con los resultados presentados en la Tabla 1 a 9, según lo discutido anteriormente, las dosis activas totales eficaces de la mezcla (A + C) de la presente invención de 200 ppm (140 ppm de A y 60 ppm de C) proporcionan una eficiencia de inhibición de la corrosión de 99,54 %. Esto lleva a grandes ahorros, cuando es observado que el compuesto C es muy costoso en comparación con el compuesto A.

25 Por tanto, se deduce de la discusión anterior que los compuestos aditivos formados por dos mezclas separadas, (compuesto A + compuesto B) y (compuesto A + compuesto C) de la presente invención usados para la inhibición de la corrosión tienen la siguiente característica distintiva importante, en comparación con la técnica anterior.

30 El inventor de la presente invención, después de una extensa experimentación, inesperadamente ha descubierto que los dos compuestos de combinación de aditivos, cada uno usado por el inventor, como aditivo, es decir, dos compuestos de combinación formados por dos mezclas separadas, (compuesto A + compuesto B) y (compuesto A + compuesto C) son ambos altamente efectivos en la inhibición de la corrosión a alta temperatura, como es mostrado en los resultados experimentales presentados en las Tablas 1 a 11.

La técnica anterior no enseña ni sugiere el uso de la mezcla (A + B) o la mezcla (A + C) en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico o la inhibición de la corrosión por azufre o cualquier inhibición de la corrosión, en general.

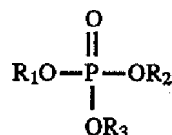
35

REIVINDICACIONES

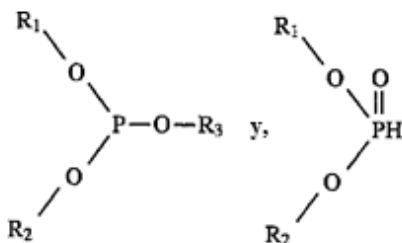
1. Una composición inhibidora de la corrosión por ácido nafténico que comprende una mezcla química de:

- i) cantidad inhibidora de la corrosión de un compuesto A de azufre, fósforo y olefina; y
 ii) cantidad inhibidora de la corrosión de un compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en:
- a) compuesto B, y
 b) compuesto C;

en la que dicho compuesto A de azufre, fósforo y olefina es producido mediante la reacción de olefina con pentasulfuro de fósforo en presencia de una cantidad catalítica de azufre para formar una mezcla de reacción, en la que la relación molar de dicha olefina a dicho pentasulfuro de fósforo está entre 1:0,05 a 1:1,5, preferentemente 1:1; en la que dicha olefina es poliisobutileno; en la que dicho compuesto B es un éster fosfato de la fórmula:



en la que cada uno de R₁ y R₂ son seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrogeno y restos que tienen de uno a treinta de átomos de carbono, y R₃ es un resto que tiene de uno a treinta átomos de carbono; y en la que dicho compuesto C es un compuesto de fosfito que contiene arilo que excluye nitrógeno que tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en:



en la que R₁, R₂ y R₃ son arilo o alquilo C₆ a C₁₂ y al menos un grupo R es un radical arilo; y en la que dicha cantidad inhibidora de la corrosión de dicha mezcla de dicho compuesto A, y dicho uno del compuesto organofosforado seleccionado del grupo que consiste en dicho compuesto B, y dicho compuesto C es de 1 ppm a 5000 ppm.

2. Una composición, según la reivindicación 1, en la que dicho poliisobutileno es poliisobutileno de alta reactividad que contiene más de 50% de enlaces dobles olefínicos terminales (grupo vinilideno).
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha olefina tiene entre 10 y 1000 átomos de carbono.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha olefina tiene entre 4 y 200 átomos de carbono.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha olefina tiene un peso molecular de 200 a 10.000, preferentemente que varía de 200 a 1.300.
6. Una composición según la reivindicación 1, en la que dicho éster de fosfato (compuesto B) es seleccionado del grupo que consiste en fosfato, difosfato, trifosfato, y fosfato de tributilo, preferentemente fosfato de tributilo.
7. Una composición, según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto C de fosfito que contiene arilo es seleccionado del grupo que consiste en fosfito de trifenilo, fosfito de difenilo, fosfito de difenil isodecilo, fosfito de difenilisooctilo, fosfito de diisodecilfenilo y sus mezclas, preferentemente fosfito de diisodecilfenilo.

8. Una composición, según la reivindicación 1 o la reivindicación 6, en la que la cantidad de dicha mezcla de dicho compuesto A y dicho compuesto B, que debe ser añadida al petróleo crudo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, es de 1 ppm a 300 ppm.
- 5 9. Una composición, según la reivindicación 8, en la que la relación en peso de dicho compuesto A a dicho compuesto B es de 0,1:2 a 2:0,1.
10. Una composición, según la reivindicación 1 o la reivindicación 7, en la que la cantidad de dicha mezcla de dicho compuesto A y dicho compuesto C, que debe ser añadida al petróleo crudo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, es 1 ppm a 300 ppm.
- 10 11. Una composición, según la reivindicación 10, en la que la relación en peso de dicho compuesto A a dicho compuesto C es de 0,1:2 a 2:0,1.
- 15 12. Un procedimiento para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico y/o inhibición de la corrosión por azufre de superficies metálicas de unidades de procesamiento de hidrocarburos, comprendiendo dichas unidades de procesamiento columnas de destilación, separadores, bandejas, bomba alrededor de las tuberías y equipos relacionados, por el uso de una composición inhibidora según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 anteriores, que comprende las etapas de:
 - a. calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico y/o compuestos de azufre, para vaporizar una porción de dicho hidrocarburo;
 - b. condensar una porción de los vapores de hidrocarburo, por el paso a través de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para producir un destilado condensado;
 - 20 c. añadir a dicho destilado, antes de que dicho destilado condensado sea devuelto a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos o sea recogido como producto, de 1 ppm a 5.000 ppm, preferentemente de 1 ppm a 300 ppm de dicha composición inhibidora, en el que la relación en peso de dicho compuesto A a dicho compuesto B es de 0,1:2 a 2:0,1, y la relación de dicho compuesto A a dicho compuesto C es de 0,1:2 a 2:0,1;
 - 25 d. dejar que dicho destilado condensado que contiene dicha composición inhibidora entre en contacto con dichas superficies metálicas de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para formar una película protectora en dichas superficies a través de la cual es inhibida la corrosión en la superficie; y
 - e. dejar que dicho destilado condensado regrese a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, o sea recogido como dicho producto.