

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 325**

51 Int. Cl.:

**G01N 17/00** (2006.01)

**G01N 27/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2005 E 05784069 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1789771**

54 Título: **Procedimiento para simular los efectos corrosivos de las materias primas de refinerías sobre la metalurgia de refinería**

30 Prioridad:

**15.09.2004 GB 0420563**

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

**04.07.2014**

73 Titular/es:

**BP OIL INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)  
CHERTSEY ROAD  
SUNBURY-ON-THAMES TW16 7BP, GB**

72 Inventor/es:

**BUTLER, GRAHAM,ASHBY HOUSE;  
COUVES, JOHN WILLIAM;  
GREENOUGH, PAUL;  
GUDDE, NICHOLAS JOHN y  
HODGES, MICHAEL GRAHAM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 473 325 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

Procedimiento para simular los efectos corrosivos de las materias primas de refinerías sobre la metalurgia de refinería.

5 Esta invención se refiere a procesos para la evaluación del efecto de materias primas de refinería sobre los procesos que utilizan experimentación de alto rendimiento.

10 La corrosión es un problema operacional mayor en refinerías de petróleo, con implicaciones para la disponibilidad y la seguridad, y en algunos casos, limitando la cantidad de petróleo crudo que puede ser procesada. La corrosión de refinerías puede ser causada por el propio crudo o por fracciones particulares del mismo y depende en gran medida de la materia prima y de la mezcla utilizada. Los métodos existentes para evaluar el efecto corrosivo de las materias primas son lentos y no siempre confiables. La presente invención permite explorar mezclas altas de un modo más efectivo que los métodos conocidos y, en comparación con los métodos conocidos, aporta más información de un modo más conveniente. Los resultados obtenidos del proceso permiten tomar decisiones sobre la forma en la cual se puede procesar un crudo particular, debido a que la estructura de la mezcla puede ser explorada antes del procesamiento, mientras que los métodos existentes requieren una inferencia del conocimiento previo.

15 La química de alto rendimiento o de combinación ha revolucionado el proceso de descubrimiento de fármacos. Véase, por ejemplo, 29 Acc. Chem. Res. 1 - 170 (1996); 97 Chem. Rev. 349 - 509 (1997); S. Borman, Chem. Eng. News 43 - 62 (Feb. 24, 1997); A. M. Thayer, Chem. Eng. News 57 - 64 (Feb. 12, 1996); N. Terret, 1 Drug Discovery Today 402 (1996). En los últimos años se han desarrollado varias técnicas de experimentación de alto rendimiento para permitir incrementos significativos en la capacidad para sintetizar y ensayar materiales catalíticos y otros materiales para propiedades útiles. En general, dichas técnicas se han enfocado en el desarrollo de aparatos y metodologías, incluyendo el uso cada vez mayor de robots y ordenadores para diseñar experimentos y automatizar la preparación y el ensayo de catalizadores y materiales, para poder conseguir resultados de ensayo rápidos y reproducibles en muestras a una escala relativamente pequeña. Por ejemplo, se ha dedicado un gran esfuerzo en el desarrollo de aparatos de preparación y ensayo para numerosos tipos de materiales y propiedades de materiales (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.776.359) y para reacciones químicas de interés (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.959.297, la patente de los Estados Unidos No. 6.063.633 y la patente de los Estados Unidos No. 6.306.658).

20 Además, se han aplicado técnicas de alto rendimiento para muchas técnicas analíticas diferentes, incluyendo técnicas de separación tales como cromatografía (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.866.786). Igualmente, se ha utilizado el coste de los componentes como un factor en el diseño de bibliotecas o arreglos (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.421.612).

35 Las tecnologías de alto rendimiento se han enfocado en general en el descubrimiento de nuevos catalizadores y materiales para los procesos existentes, pero Barbour y colaboradores, SCIENCE, 283, 8 de enero de 1999 describe una técnica para el análisis de la corrosión mediante la creación de una cuadrícula de diferentes condiciones en una película delgada de cobre. Se incrementó el espesor de un revestimiento de óxido de cobre sobre una placa en una dimensión, mientras se incrementó el número de defectos en la otra dimensión. Se expuso luego la lámina, con aire salpicado con sulfuro de hidrógeno, para estudiar la corrosión resultante. Sin embargo, dicho sistema solo proporciona una información limitada y no es capaz de pronosticar de forma precisa los efectos de las condiciones dinámicas de flujo tal como aquellas experimentadas en una refinería.

40 La patente de los Estados Unidos No. 5.503.306 divulga un estimulador de corrosión a alta temperatura para un equipo de refinería. Ahora hemos desarrollado metodologías de alto rendimiento que pueden ser aplicadas a la evaluación del efecto corrosivo de una materia prima de refinería sobre la metalurgia de un proceso de refinería.

45 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para evaluar el efecto corrosivo de una materia prima de refinería sobre la metalurgia de uno o más procesos de refinería, comprendiendo dicho proceso:

(i) proporcionar un arreglo que comprende una pluralidad de muestras metálicas representativas de la metalurgia presente en una refinería,

50 (ii) dividir una materia prima de refinería en una pluralidad de porciones, una para cada pluralidad de muestras metálicas, en donde se trata cada porción para producir una fracción con un rango específico de punto de ebullición para contacto con la muestra de metal,

(iii) poner en contacto cada pluralidad de muestras metálicas con una o más de dichas materias primas de refinería o fracciones bajo condiciones no estáticas, y

(iv) determinar el efecto corrosivo de dicha materia prima y/o fracción sobre la muestra metálica.

Se puede usar cualquier materia prima adecuada de refinería, incluyendo un petróleo crudo, un crudo sintético, un biocomponente, una corriente intermedia, tal como un residuo, gasóleo, gasóleo de vacío, nafta o material craqueado, y mezclas de uno o más de dichos componentes, tales como una mezcla de uno o más petróleos crudos o una mezcla de uno o más petróleos crudos con uno o más crudos sintéticos.

En una refinería típica, se procesan una cantidad de diferentes materias primas de refinería, tales como una cantidad de petróleos crudos diferentes. Las materias primas de refinería son también usualmente mezclas de fuentes disponibles y, de este modo, es muy difícil pronosticar el efecto de la materia prima sobre todo el proceso de refinería. Debido a que los métodos existentes son lentos y costosos, no resulta factible explorar la capacidad corrosiva de todas las fracciones de todas las mezclas. Típicamente, se hacen una cantidad de suposiciones con base en la experiencia operativa previa, pero tales suposiciones solo proporcionan normalmente una predicción cualitativa.

La presente invención proporciona un proceso para la evaluación del efecto de una materia prima de refinería sobre la metalurgia de uno o más procesos de refinería, lo que permite evaluar los problemas potenciales del proceso al usar una materia prima de refinería antes de usarla, y potencialmente incluso antes de su adquisición. La presente invención puede ayudar también a seleccionar la refinería más apropiada en la cual deberá procesarse la materia prima, cuando exista más de una opción. Al contrario de los métodos de ensayo anteriores, la presente invención, que utiliza técnicas de alto rendimiento, permite llevar a cabo el ensayo empleando una multiplicidad de materias primas y/o fracciones, típicamente todas materias primas y/o fracciones relevantes, cada una de las cuales puede ser ensayada frente a una muestra metálica seleccionada. En efecto, se puede ensayar un conjunto de materias primas y/o fracciones frente a un conjunto de muestras metálicas, para proporcionar una gran cantidad de datos que pueden ser manipulados para proporcionar "mapas" de corrosión. El rendimiento de flujo de trabajo total es importante, siendo el grado de suministro de materias primas y/o de fracciones de refinería en la etapa (a) preferentemente de al menos 50 por semana, por ejemplo de al menos 250 por semana, en especial de al menos 2.000 por semana, y siendo la tasa de determinación del efecto corrosivo de la etapa (b) preferentemente de al menos 250 por semana, por ejemplo al menos 1.250 por semana, especialmente al menos 10.000 por semana.

Los "efectos corrosivos" que pueden ser evaluados por el proceso de la presente invención incluyen la corrosión causada por especies sulfídicas tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y sulfuros orgánicos (generalmente denominados como "compuestos de azufre reactivos"), la corrosión causada por ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos de cadena alquílica, ácidos cicloalquil(1-5 anillos)carboxílicos, ácidos carboxílicos aromáticos (generalmente denominados como "ácidos nafténicos") y la corrosión causada por ácidos inorgánicos, por ejemplo, cloruros de hidrógeno (generalmente denominados como "ácidos minerales").

En cualquier momento, entran en competición los tres mecanismos de corrosión anteriores en materias primas de refinería (sulfídico, nafténico, ácido mineral) con base en la presencia y en los tipos de azufre sulfídico (reactivo), ácido nafténico y ácidos minerales. Estos mecanismos pueden actuar de manera sinérgica y producir una corrosión reducida en comparación con el efecto de cada uno de los componentes o de manera antagónica para proporcionar una corrosión acentuada. Por ejemplo, cuando está presente el azufre sulfídico (reactivo), en niveles que van desde bajos a medios, forma una capa de pasivación (sulfuro de hierro, FeS) sobre la superficie metálica, lo cual reduce el grado de corrosión del ácido nafténico. De este modo, las refinerías suelen procesar crudos de ácido nafténico con crudos con un alto contenido de azufre para reducir el riesgo de corrosión e incrementar la porción de crudo ácido de coste más bajo que pueda ser procesado. Sin embargo, con elevados niveles de azufre sulfídico, el azufre sulfídico acentúa el grado de corrosión del ácido nafténico. Además, esta relación se complica por la velocidad de flujo y la temperatura. De este modo, los modelos convencionales son incapaces de predecir esto. Los métodos actuales de determinación de la corrosión, medida en semanas por ensayo, no permiten la generación de una matriz de condiciones necesarias para trazar el mapa de la relación de corrosión con base en la velocidad, la temperatura, el azufre sulfídico y el ácido nafténico. Por lo tanto, los refinadores deben ser conservadores y procesan niveles más bajos de crudo ácido. El uso de técnicas de alto rendimiento permite a los refinadores medir mezclas bajo una amplia variedad de condiciones para trazar verdaderamente el mapa del grado de corrosión de las superficies y acceso a los beneficios sinérgicos y aumentar el procesamiento de crudos de bajo coste, que se suman a los márgenes de la refinería.

La pluralidad de muestras metálicas representativas de la metalurgia presentes en una refinería representan adecuadamente la metalurgia que puede estar presente en procesos de refinería en una refinería propensa o potencialmente propensa a la corrosión. Las metalurgias típicas incluyen acero al carbono (CS), acero al cromo (tal como 5Cr, 9Cr), acero inoxidable (tal como 410, 316 (con menos de 2,5% de Mo), 317, 321, 825)).

Típicamente, los procesos de refinería en una refinería propensa o potencialmente propensa a la corrosión son procesos en donde se presenta calentamiento de la materia prima de refinería, en donde los fluidos se desplazan a alta velocidad o de forma abrupta y/o en donde pueden estar presentes altas concentraciones de materiales

corrosivos, tal como en la columna de destilación de crudos (CDU), el calderín, los tubos del horno y del intercambiador de calor, la columna de vacío, los sistemas de condensación superiores, las líneas de transferencia, los calentadores para las unidades de coquización, el proceso de hidrot ratamiento y el proceso de hidro craqueo.

5 Típicamente, la pluralidad de muestras metálicas comprenderá al menos 5 muestras metálicas, por ejemplo al menos 10 muestras metálicas, tal como al menos 20 muestras metálicas.

El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo usando un arreglo microfabricado de muestras metálicas.

Las muestras metálicas pueden ser representativas de las metalurgias presentes en una refinería individual particular o de una cantidad de metalurgias diferentes presentes en dos o más refinerías.

10 También pueden estar presentes muestras metálicas representativas de otras metalurgias, pero habitualmente la mayoría de los metales presentes serán representativos de metalurgias ya presentes en una o más refinerías.

15 En una forma de realización, la pluralidad de muestras metálicas puede ser una pluralidad de muestras metálicas diferentes elegidas para cubrir un espectro de muestras metálicas presentes en una refinería, de manera que se pueda evaluar en forma paralela una cantidad de muestras metálicas. Alternativamente, la pluralidad de muestras metálicas pueden ser todas ellas de un solo tipo de muestra metálica o bien pueden consistir en unas pocas muestras metálicas diferentes, tal como solo 2 a 3 muestras metálicas diferentes, y el procedimiento de la presente invención se puede utilizar (predominantemente) para evaluar los efectos de las diferencias en las condiciones de procesamiento y/o en las propiedades de las fracciones representativas de la materia prima típica, como se describirá más adelante.

20 En la etapa (iii) de la presente invención, cada una de la pluralidad de muestras metálicas se pone en contacto con la materia prima de refinería o con una fracción de la misma. Preferentemente, cada contacto efectuado se lleva a cabo en paralelo, es decir, cada contacto se efectúa de manera simultánea.

25 La materia prima de refinería o fracción de la misma debe ser representativa de la corriente de refinería que habitualmente entrará en contacto con la respectiva metalurgia en un proceso de refinería. Por la expresión "representativo de" se quiere dar a entender que tiene al menos algunas propiedades químicas y/o físicas similares a las de la corriente de refinería típica para el proceso de refinería. Por ejemplo, la pluralidad de fracciones puede tener un intervalo de punto de ebullición típico para la materia prima para el proceso equivalente en una refinería. Se puede obtener una fracción con el intervalo de punto de ebullición deseado mediante el uso de un medio de separación adecuado, tal como destilación.

30 Las propiedades químicas y físicas de la materia prima para un proceso de refinería particular dependerán de una configuración particular de la refinería, pero las propiedades típicas se describen, por ejemplo, en Handbook of Petroleum Refining Processes (2ª edición), editado por Robert A. Meyers y publicado por McGraw-Hill.

35 Por ejemplo, en una refinería, la metalurgia en la sección de calentamiento en una columna de destilación de crudo típicamente está expuesta a la totalidad de la materia prima de la refinería. Por tanto, en la presente invención, se ponen en contacto muestras representativas de dichas metalurgias con una muestra de toda la materia prima de refinería. Por el contrario, la metalurgia en regiones específicas de una unidad de destilación de crudo (CDU) o una unidad de destilación en vacío (VDU) y en las tuberías asociadas con fracciones específicas en el torre de destilación y en las tuberías que conectan las unidades de proceso corriente abajo, o en el calentamiento antes de ciertas unidades de proceso, se exponen habitualmente solo a fracciones de dicha materia prima de refinería y, por tanto, en la presente invención, se trata la materia prima de refinería para producir una fracción representativa que se pone en contacto con la(s) muestra(s) metálicas representativas.

45 Se puede emplear cualquier método de tratamiento físico o químico adecuado para obtener las fracciones representativas de la materia prima típica para dicho proceso de refinería. Por ejemplo, se puede emplear una columna de microdestilación o un microfraccionador en cada porción para obtener fracciones con intervalos de punto de ebullición definidos. Otras técnicas pueden incluir la extracción con disolvente, tratamientos a través de membrana, tratamientos de adsorción y reacciones químicas adecuadas. Se pueden requerir combinaciones de técnicas, por ejemplo, microdestilación seguida por una reacción química para representar la destilación de petróleo crudo, seguido por un tratamiento convencional de dicha fracción que se efectúa antes del proceso de interés en una refinería. Por ejemplo, la materia prima para un proceso de reformado catalítico es hidrot ratada habitualmente con anterioridad a dicho proceso de reformado.

50 La fracción representativa será habitualmente una fracción dentro de un intervalo de punto de ebullición limitado.

De acuerdo con la invención, se divide la materia prima de refinería para producir una pluralidad de porciones, una para cada una de la pluralidad de muestras metálicas, en donde cada porción se trata, cuando sea necesario, para producir una fracción con un intervalo de punto de ebullición dentro del intervalo requerido para el contacto con la muestra metálica.

5 La división se puede efectuar por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la división se puede efectuar de un modo discontinuo mediante el uso de una o más jeringas automatizadas para proporcionar la pluralidad de las porciones. Alternativamente, se puede utilizar una serie de controladores de microflujo o microválvulas en donde el flujo para cada porción es en general continuo, pero se puede iniciar y detener, y opcionalmente variar, empleando la válvula o el controlador. Como una alternativa adicional, se puede utilizar una pluralidad de deflectores u otros medios de control del flujo, tales como orificios en una placa, en donde el flujo no puede ser interrumpido o variado independientemente para cada una de las porciones, pero que proporcionan una distribución uniforme del flujo a través de la pluralidad de las porciones.

10 En una forma de realización, se coloca la porción sobre un dispositivo de calentamiento, se aplica entonces calor para aumentar la temperatura de la muestra y se recoge la fracción que ebulle entre los intervalos deseados, por ejemplo, mediante el uso de una válvula adecuada para recoger la fracción del intervalo de ebullición correcto, la cual se enfría luego para condensar dicha fracción. El dispositivo de calentamiento puede ser un microoscilador calentado, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.661.233.

15 En otra forma de realización, se puede colocar cada una de las porciones en un canal cerrado que comprende al menos tres secciones, estando cada sección separada por válvulas u otras barreras adecuadas por las cuales no pueden pasar las muestras líquidas pero si lo pueden hacer las muestras gaseosas. De este modo, se puede colocar cada porción en la primera sección de un canal y se puede calentar la primera sección hasta el punto de ebullición superior del intervalo de punto de ebullición deseado, por ejemplo, empleando un láser de calentamiento para proporcionar un calentamiento local, y se puede mantener la segunda sección a temperatura ambiente (o por debajo de la misma), de manera que todo el material con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición superior se evapora y pasa desde la primera sección a la segunda sección en donde se condensa.

20 Se calienta luego la segunda sección hasta el punto de ebullición inferior del intervalo deseado, por ejemplo empleando un láser de calentamiento para proporcionar un calentamiento local, y se mantiene la tercera sección a temperatura ambiente (o por debajo de la misma), en donde todo el material con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición inferior se evapora y pasa desde la segunda sección a la tercera sección, dejando, en la segunda fracción, una fracción con el intervalo de punto de ebullición deseado.

25 Alternativamente, se puede mantener la segunda sección en todo momento en el punto de ebullición inferior, de tal manera que el material con un punto de ebullición por encima del intervalo deseado permanece en la sección 1, el material con un punto de ebullición en el intervalo deseado se recoge en la sección 2 y el material con un punto de ebullición por debajo del intervalo deseado se recoge en la sección 3.

30 Se puede proporcionar una pluralidad de canales, teniendo cada uno de ellos al menos tres secciones, sobre un dispositivo de separación del tipo de disco rotativo, tal como se describe en el documento WO 01/87485 o WO 2004/58406. En una modalidad adicional, también se pueden proporcionar otras secciones, que comprenden una de la pluralidad de muestras metálicas, para cada uno de los canales presentes en un disco rotativo, y también se puede llevar a cabo poniendo en contacto la muestra metálica con la materia prima de refinería o una fracción de la misma sobre un disco en rotación.

35 El contacto de cada una de la pluralidad de muestras metálicas con la materia prima de refinería o una fracción de la misma deberá efectuarse en condiciones no estáticas, es decir, en condiciones variables, típicamente representativas de aquellas a las que la metalurgia equivalente quedará expuesta en la refinería. Las condiciones que se pueden variar incluyen temperaturas, velocidades de flujo, desvíos, impregnación, condensación y/o turbulencia. En una forma de realización, estas condiciones serán equivalentes a las de la refinería, tales como las mismas temperaturas y/o velocidades de flujo. En una forma de realización alternativa, se pueden emplear condiciones más severas que aquellas a las cuales se expondrá la metalurgia equivalente en la refinería, tales como temperaturas más altas, mayor flujo, desvíos o turbulencia, para acentuar las velocidades de corrosión y permitir obtener de un modo más rápido resultados relativos para las diferentes materias primas. Típicamente, los resultados presentan la velocidad de corrosión como una función del flujo, el esfuerzo cortante, la temperatura, la presión, la materia prima y/o una fracción.

40 Se pueden evaluar, opcionalmente en paralelo, una variedad de temperaturas y otras condiciones operativas, incluyendo la variación en el intervalo del punto de ebullición de la fracción de materia prima de refinería según se necesite, proporcionando información sobre las opciones para mitigar problemas potenciales mediante el control del proceso.

5 Las condiciones no estáticas típicas incluyen, por ejemplo, el recubrimiento de la muestra metálica con la materia prima de refinería o una fracción de la misma en un pozo de reacción adecuado, bajo condiciones de “flujo”, por ejemplo, haciendo fluir continuamente la materia prima de refinería o una fracción de la misma sobre la muestra metálica, o bajo una desviación (movimiento, por ejemplo rotando, la muestra metálica en el fluido) o turbulencia, o bajo condiciones variables de temperatura o presión.

10 En la etapa (iv), se determina el efecto corrosivo de dicha materia prima sobre los metales. Este se puede efectuar por cualquier medio adecuado, tal como análisis visual (por ejemplo, empleando un microscopio, o controlando el color en relación con la formación de productos de corrosión) o por medio de análisis de la superficie usando una técnica analítica adecuada. Un método preferido comprende la medición de la concentración en solución de los metales de corrosión.

15 En una forma de realización de la presente invención, las muestras metálicas se encuentran en una forma que tiene una resistencia no despreciable, tal como alambres, láminas delgadas o mallas. Dichas muestras tienen la ventaja de que se puede medir fácilmente su resistencia, y cualquiera de los cambios de la misma. Por lo tanto, cualquier corrosión de las muestras metálicas podrá medirse mediante cambios en la resistencia de las muestras. Dichas muestras pueden ser calentadas y su temperatura se puede controlar y hacer seguimiento con precisión por medio de calentamiento resistivo. Dichas muestras se pueden preparar por cualquier método conocido.

20 De este modo, una forma de realización del proceso de la presente invención comprende hacer fluir la materia prima de refinería o fracciones de la misma sobre una pluralidad de muestras metálicas en forma de alambres o de mallas calentadas resistivamente, y medir el cambio de resistencia en función del tiempo para determinar el grado de corrosión de dichas muestras metálicas.

Cualquiera que sea el método elegido para determinar el efecto corrosivo de la materia prima y/o fracción de la misma, la determinación para cada muestra metálica se puede llevar a cabo en paralelo (es decir, cada uno de los análisis se efectúa de manera simultánea) o en serie, por ejemplo empleando análisis rápido en serie.

25 Utilizando el proceso de la presente invención, se puede evaluar rápidamente el potencial de problemas de corrosión en diversas partes de un proceso de refinería a partir de una materia prima particular de refinería.

30 Empleando el proceso de la presente invención se pueden evaluar las etapas de mitigación, tales como el control cuidadoso del proceso y/o la adición de inhibidores de corrosión (los cuales se pueden añadir específicamente tal y como sea necesario en el proceso de refinería). De este modo, se pueden añadir compuestos químicos inhibidores de la corrosión, conocidos o nuevos, en diferentes niveles a las materias primas o fracciones, poniendo luego en contacto las materias primas tratadas o fracciones de las mismas con una pluralidad de diferentes muestras metálicas, o poniéndolas en contacto con solo 1 o 2 muestras metálicas diferentes en un intervalo de condiciones de flujo y temperatura, y el grado de corrosión de las muestras metálicas determinadas, determinando así la idoneidad del(de los) aditivo(s) respecto a una parte particular de un proceso de refinería o de una metalurgia particular.

35 El proceso de la presente invención se puede aplicar también a mezclas de la materia prima de refinería que va a ser evaluada con otras materias primas y por lo tanto usadas para evaluar el efecto de la materia prima mezclada sobre los problemas de corrosión en diversas partes de un proceso de refinería.

El procedimiento de la presente invención se puede repetir para una cantidad de diferentes materias primas de refinería potenciales.

40 Las diferentes materias primas de refinería que van a ser evaluadas pueden ser materias primas separadas (independientes) o pueden ser mezclas, por ejemplo, en diferentes proporciones, de dos o más de otras materias primas de refinería.

Alternativamente, se puede evaluar una cantidad de diferentes materia primas de refinería potenciales de manera simultánea, siendo alimentada cada una, o una fracción de cada uno de ellas, a una pluralidad de muestras metálicas representativas de la metalurgia presente en una refinería, como se describió anteriormente.

45 A continuación se ofrece un ejemplo de la evaluación de la corrosión empleando una forma de realización particular de la invención.

### **Ejemplo**

50 Un proceso para evaluar el efecto corrosivo de un materia prima de refinería sobre la metalurgia de uno o más procesos de refinería se puede implementar en un sistema que comprende un reactor de corrosión de manguito de movimiento oscilatorio y provisto de 96 canales paralelos. El reactor de corrosión incluye 96 celdas de prueba

5 dispuestas en ocho bloques metálicos de 12 celdas. Cada bloque incluye una carcasa de dos partes en forma de disco, que incluye una porción inferior con indentaciones para cada una de las celdas de ensayo, y proporciona un ambiente térmico uniforme para todas las doce celdas en la unidad. Las celdas de ensayo se fijan en las indentaciones y se presiona una porción superior de la carcasa contra la porción inferior para formar un sello alrededor de cada una de las indentaciones de las celdas de ensayo.

10 Cada celda de ensayo está fabricada de material cerámico o de acero inoxidable revestido con material cerámico. La celda de ensayo con forma de un cilindro hueco, con una indentación para recibir una muestra de corrosión metálico de 1" de longitud por 1/16" de diámetro a lo largo del eje central de la celda de ensayo. Se ajusta un manguito magnético anular dentro del cilindro de la celda de ensayo y alrededor de la muestra metálica, de manera que existe un espacio definido entre la muestra y el manguito. El acoplamiento magnético se produce por medio de un montaje magnético de cuadrupolo rotativo situado directamente por debajo de la carcasa.

15 En operación, se emplea un sistema robótico de preparación y carga de muestras líquidas para dispensar una cantidad conocida (aproximadamente 450 mg) de un líquido de ensayo que representa, por ejemplo, una de una pluralidad de diferentes fracciones de destilado de crudo, en cada una de las celdas del reactor. Después de la carga, cada celda de ensayo se coloca en una indentación de uno de los bloques del reactor de 12 celdas. Se añaden una muestra de corrosión y un manguito magnético a cada celda. Se cargan hasta ocho de tales boques (de manera que pueden ensayarse hasta 96 pares diferentes de líquido/metal) y se sellan los bloques bajo una atmósfera inerte.

20 Se calienta cada bloque a una temperatura predeterminada y se rotan los imanes asociados con cada bloque para impulsar el manguito en cada una de las celdas. La fuerza magnética hace que cada manguito sea repelido o atraído alternativamente, generando un movimiento oscilatorio vertical dentro de cada celda de ensayo. A medida que se impulsa el manguito magnético desde un extremo a otro de la celda de ensayo, el mismo desplaza el líquido contenido en la celda, forzando al líquido a pasar a través del espacio anular estrecho entre el manguito y un pasador y generando así un flujo alternante a alta velocidad. Este movimiento crea un esfuerzo cortante cíclico controlado sobre la pared, en la superficie de la muestra de corrosión, simulando el esfuerzo cortante experimentado en las tuberías u otros dispositivos comerciales para fluidos. Este movimiento alternativo u oscilatorio del manguito se continúa a la temperatura establecida durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas.

30 Se abre luego cada bloque del reactor y se utiliza el sistema robótico de preparación y carga de muestras de líquido para transferir una muestra de cada líquido de ensayo (aproximadamente 150 mg) a un vial de vidrio y se diluye el líquido por un factor de 20 (p/p) con disolvente ICP PremiSolv (Conostan / ConocoPhillips Co.). Las muestras diluidas son luego calentadas y mezcladas. Se determina luego la concentración de uno o más elementos (por ejemplo, hierro) en el líquido de ensayo diluido mediante espectrometría de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES, IRIS Intrepid II XSP con automuestreador Cetac, Thermo Electrón Corp.). Se calcula un índice de corrosión (en mm por año) para cada par líquido/metal a partir de la concentración medida de productos de corrosión, que se espera que esté correlacionado con los grados de corrosión a largo plazo para el metal. Los resultados obtenidos durante un periodo de 12 horas a 270°C para una muestra de ensayo de acero al carbono en gasóleo al vacío a cuatro valores diferentes del Número de Ácido Total.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para evaluar el efecto corrosivo de una materia prima de refinería sobre la metalurgia de uno o más procesos de refinería, comprendiendo dicho proceso:
- 5 (i) proporcionar un arreglo que comprende una pluralidad de muestras metálicas representativas de la metalurgia presente en una refinería,
- (ii) dividir una materia prima de refinería en una pluralidad de porciones, una para cada pluralidad de muestras metálicas, en donde se trata cada porción para producir una fracción con un rango específico de punto de ebullición para contacto con la muestra de metal,
- 10 (iii) poner en contacto cada pluralidad de muestras metálicas con una o más de dichas materias primas de refinería o fracciones bajo condiciones no estáticas, y
- (iv) determinar el efecto corrosivo de dicha materia prima y/o fracción sobre la muestra metálica.
2. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 1, en el cual la materia prima de refinería se selecciona entre un petróleo crudo, un crudo sintético, un biocomponente, una corriente intermedia, tal como un residuo, gasóleo, gasóleo de vacío, nafta o material craqueado, y mezclas de uno o más de dichos componentes.
- 15 3. Un proceso como el reivindicado ya sea en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2, en el cual las muestras metálicas representativas de la metalurgia presente en un arco de refinería se seleccionan a partir de acero al carbono, acero al cromo y/o acero inoxidable.
4. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se lleva a cabo utilizando un arreglo microfabricado de muestras metálicas.
- 20 5. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se obtiene una pluralidad de fracciones de una o más materias primas de refinería utilizando una columna de microdestilación o microfraccionador.
6. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las condiciones no estáticas de la etapa (iii) implican poner en contacto las muestras metálicas con la materia prima de refinería y/o una fracción de la misma bajo condiciones de flujo variable, condiciones de cizallamiento variables y/o condiciones de temperatura variables.
- 25 7. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las muestras metálicas se encuentran en forma de alambres, láminas delgadas o mallas.
8. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 7, en el cual la temperatura de las muestras metálicas se puede controlar y hacerle seguimiento por calentamiento resistivo.
- 30 9. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 8, que comprende hacer fluir la(s) materia(s) prima(s) de refinería y/o la(s) fracción(es) sobre una pluralidad de muestras de malla o alambre de metal, calentadas resistivamente, y medir el cambio de resistencia en función del tiempo para determinar el grado de corrosión de dichas muestras metálicas.
- 35 10. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el efecto corrosivo se mide mediante la medición de la concentración de los metales de corrosión en solución.
11. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que cada contacto de la etapa (iii) se hace en paralelo.



Figura 1

