

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 525**

51 Int. Cl.:

C10G 7/10 (2006.01)

C10G 9/16 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/26 (2006.01)

C10G 75/02 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2009 E 09787015 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2340296**

54 Título: **Un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácidos y procedimiento de uso del nuevo aditivo**

30 Prioridad:

26.08.2008 IN MU17902008

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

26.01.2015

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:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 527 525 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

Un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácidos y procedimiento de uso del nuevo aditivo

Campo de la invención

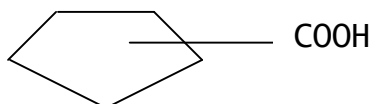
- 5 La presente invención se refiere a la inhibición de la corrosión de metales en hidrocarburos calientes ácidos y particularmente a la inhibición de la corrosión de metales que contienen hierro en hidrocarburos ácidos calientes, especialmente cuando la acidez se deriva de la presencia de ácido nafténico y más particularmente a un aditivo polimérico eficaz para efectuar la inhibición de la corrosión y un procedimiento de uso del mismo.

Discusión de la técnica anterior

- 10 Se conoce ampliamente en la técnica que el procesamiento de petróleo crudo y sus diversas fracciones ha conducido a daño a las tuberías y otro equipo asociado debido a la corrosión por ácido nafténico. Éstos son corrosivos para el equipo usado para destilar, extraer, transportar y procesar los crudos. En términos generales, la corrosión por ácido nafténico se produce cuando el crudo que se procesa tiene un número de neutralización o índice de acidez total (TAN), expresado como los miligramos de hidróxido potásico requeridos para neutralizar los ácidos en una muestra de un gramo, superior a 0,2. También se sabe que el hidrocarburo que contiene ácido nafténico está a una temperatura entre aproximadamente 15 473 °K y 673 °K (200 °C y 400 °C) (aproximadamente 478 °K - 672 °K (205 °C - 399 °C) (400 °F - 750 °F)), y también cuando las velocidades del fluido son altas o el líquido impacta contra las superficies de proceso, por ejemplo, en líneas de transferencia, codos de retorno y áreas de flujo restringido.

- 20 Los problemas de corrosión en las operaciones de refino del petróleo asociados a los constituyentes del ácido nafténico y compuestos de azufre en petróleos crudos se han reconocidos desde hace muchos años. Tal corrosión es particularmente grave en unidades de destilación atmosférica y a vacío a temperaturas entre 478 °K - 694 °K (205 °C - 421 °C) (400 °F y 790 °F). Otros factores que contribuyen a la corrosividad de 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 localización en la unidad (por ejemplo, superficie de separación líquido/vapor).

- 25 Como se usa comúnmente, ácido nafténico es un término colectivo para ciertos ácidos orgánicos presentes en diversos petróleos crudos. Aunque aquí pueden estar presentes cantidades menores de otros ácidos orgánicos, se entiende que la mayor parte de los ácidos en el crudo basado en nafténico son de carácter nafténico, es decir, con una estructura de anillo saturado como la siguiente:



El peso molecular del ácido nafténico puede extenderse a lo largo de un gran intervalo. Sin embargo, la mayor parte del ácido nafténico de petróleos crudos se encuentra en gasoil y aceite lubricante ligero. Cuando los hidrocarburos que contienen tal ácido nafténico se ponen en contacto con metales que contienen hierro, especialmente a temperaturas elevadas, se producen graves problemas de corrosión.

- 35 La corrosión por ácido nafténico ha acosado 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 450 °K - 616 °K (177 °C - 343 °C) (350 ° y 650 °F). Estos ácidos tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas durante la destilación del crudo. Así, localizaciones tales como los tubos del horno, líneas de transferencia, componentes internos de la torre de fraccionamiento, secciones de alimentación y de reflujo de columnas, intercambiadores de calor, fondos de 40 bandejas y condensadores son sitios primarios de ataque para el ácido nafténico. Adicionalmente, cuando se procesan suministros de crudo altos en ácidos nafténicos, puede producirse grave corrosión en los tubos del horno de acero al carbono o de hierro ferrítico y fondos de la torre. Recientemente, ha crecido el interés en el control de este tipo de corrosión en las unidades de procesamiento de hidrocarburos debido a la presencia de ácido nafténico en crudos de localizaciones tales como China, India, África y Europa.

- 45 Los petróleos crudos son mezclas de hidrocarburos que tienen una variedad de estructuras moleculares y consecuente intervalo 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, además de la fuente de petróleo que contiene el ácido. Por tanto, no se entienden bien la caracterización y comportamiento de estos ácidos. Un procedimiento muy conocido usado para "cuantificar" la concentración de ácido en el petróleo crudo ha sido una valoración con KOH en el petróleo. El petróleo se valora con KOH, una base fuerte, hasta un punto final que asegura que todos los ácidos en la 50 muestra han sido neutralizados. La unidad de esta valoración es mg de KOH/g de muestra y se denomina el "índice de acidez total" (TAN) o índice de neutralización. Ambos términos se usan indistintamente en la solicitud.

La unidad de TAN se usa comúnmente ya que no es posible calcular la acidez del petróleo en términos de moles de ácido, o cualquier otro de los términos analíticos usuales para el contenido de ácido. Los refinadores han usado TAN como pauta general para predecir la corrosión por ácido nafténico. Por ejemplo, muchas refinerías mezclan su crudo a un TAN=0,5 suponiendo que a estas concentraciones no se producirá la corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, esta medida ha sido poco satisfactoria en prevenir la corrosión por ácido nafténico.

La corrosión por ácido nafténico es muy dependiente de la temperatura. El intervalo de temperatura generalmente aceptado para esta corrosión es entre 478 °K - 673 °K (205 °C y 400 °C) (478 °K - 672 °K (400 °F y 750 °F)). El ataque por corrosión por estos ácidos por debajo de 478 °K (205 °C) todavía no se ha informado en la bibliografía publicada. En cuanto al límite superior, los datos sugieren que las tasas de corrosión alcanzan un máximo a aproximadamente 589 °K - 644 °K (316 °C - 371 °C) (600 ° - 700 °F) y a continuación empiezan a disminuir.

La concentración y velocidad de la mezcla de ácido/petróleo también son factores importantes que influyen en la corrosión por ácido nafténico. Esto se demuestra por el aspecto de las superficies afectadas por corrosión por ácido nafténico. El modo de corrosión puede deducirse de los patrones y variaciones de color en las superficies corroídas. Bajo algunas condiciones, la superficie metálica está uniformemente adelgazada. También se producen áreas adelgazadas cuando el ácido condensado corre por la pared de un recipiente. Alternativamente, en presencia de ácido nafténico se produce corrosión por picadura, frecuentemente en tuberías o en soldaduras. Normalmente, el metal fuera de la picadura se cubre con una película de sulfuro negra gruesa, mientras que la superficie de la picadura es metal brillante, o tiene solo una delgada película de gris a negra que la cubre. Además, otro patrón de corrosión es la corrosión por erosión, que tiene un patrón característico de gubias con bordes afilados. La superficie aparece limpia, sin subproductos visibles. El patrón de la corrosión de metales es indicativo del flujo de fluidos dentro del sistema, ya que el elevado contacto con las superficies permite que tenga lugar una mayor cantidad de corrosión. Por tanto, los patrones de corrosión proporcionan información en cuanto al procedimiento de corrosión que ha tenido lugar. Por tanto, cuanto más compleja sea la corrosión, es decir, en complejidad creciente de uniforme a corrosión por picadura a corrosión por erosión, menor será el valor de TAN que produce el comportamiento.

La información proporcionada por los patrones de corrosión indica si el ácido nafténico es el agente corrosivo, o más bien si el procedimiento de corrosión se produce como resultado del ataque por azufre. La mayor parte del crudo contiene sulfuro de hidrógeno y, por 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 algún tipo. En presencia de sulfuro de hidrógeno, la película formada es invariablemente sulfuro de hierro, mientras que en algunos casos en los que las pruebas se han realizado en condiciones libres de azufre, el metal está cubierto con óxido de hierro, ya que siempre hay agua suficiente u oxígeno presente para producir una delgada película sobre las probetas de metal.

Las pruebas utilizadas para determinar el grado de corrosión pueden también servir de indicadores del tipo de corrosión que se produce dentro de una unidad de tratamiento de hidrocarburos particular. Las probetas de metal pueden insertarse en el sistema. A medida que se corroen, pierden material. Esta pérdida de peso se registra en unidades de mg/cm^2 . Después, la tasa de corrosión puede determinarse a partir de mediciones de la pérdida de peso. A continuación, se calcula la relación de la tasa de corrosión con respecto al producto de corrosión (mpa/mg/cm^2). Esto es otro indicador del tipo de proceso de corrosión que ha tenido lugar, porque si esta relación es inferior a 10, es muy sabido que hay poca o ninguna contribución del ácido nafténico al procedimiento de corrosión. Sin embargo, si la relación supera 10, entonces el ácido nafténico es un contribuyente significativo al procedimiento de corrosión.

El distinguir entre el ataque por sulfidación y la corrosión producida por ácido nafténico es importante, ya que se requieren diferentes remedios que dependen del agente corrosivo. Normalmente, el retardo de la corrosión causada por los compuestos de azufre a temperaturas elevadas se efectúa aumentando la cantidad de cromo en la aleación que se usa en la unidad de tratamiento de hidrocarburos. Puede emplearse una gama de aleaciones, del 1,25 % de Cr al 12 % de Cr, o quizás incluso mayor. Desafortunadamente, éstas muestran de poca a ninguna resistencia al ácido nafténico. Para compensar los efectos corrosivos del azufre y ácido nafténico, debe utilizarse un acero inoxidable austenítico que contiene al menos 2,5 % de molibdeno. Se sabe que el problema corrosivo se agrava por las elevadas temperaturas necesarias para refinar y craquear el petróleo y por la acidez del petróleo que es causada principalmente por altos niveles de ácido nafténico autóctono a los crudos. El ácido nafténico es corrosivo en el intervalo de aproximadamente 448 °K - 693 °K (175 °C a 420 °C). A mayores temperaturas, los ácidos nafténicos están en la fase vapor y a menores temperaturas la tasa de corrosión no es grave. La corrosividad de los ácidos nafténicos parece ser excepcionalmente grave en presencia de compuestos de sulfuro, tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, azufre elemental, sulfuros, disulfuros, polisulfuros y tiofenoles. La corrosión debida a los compuestos de azufre se vuelve significativa a temperaturas de tan solo 505 °K (232 °C) (450 °F). La generación catalítica de sulfuro de hidrógeno por descomposición térmica de mercaptanos se ha identificado como una causa de corrosión sulfídica.

El azufre en los crudos, que produce sulfuro de hidrógeno a mayores temperaturas, también agrava el problema. El intervalo de temperatura de interés primario para este tipo de corrosión está en el intervalo de aproximadamente 448 °K

(175 °C) a aproximadamente 673 °K (400 °C), especialmente aproximadamente 478 °K (205 °C) a aproximadamente 673 °K (400 °C).

Diversos enfoques para controlar la corrosión por ácido nafténico han incluido neutralización y/o eliminación de ácidos nafténicos del crudo que se procesa; mezcla de petróleos de bajo índice de acidez con petróleos corrosivos de alto índice de acidez para reducir el índice de neutralización global; y el uso de aleaciones resistentes a la corrosión relativamente caras en la construcción de las tuberías y equipo asociado. Estos intentos son generalmente desventajosos porque requieren procesamiento adicional y/o añaden costes sustanciales al tratamiento del petróleo crudo. Alternativamente, están comercialmente disponibles diversos inhibidores de la corrosión basados en amina y amida, pero éstos son generalmente ineficaces en el entorno de alta temperatura de la corrosión por ácido nafténico. La corrosión por ácido nafténico se distingue fácilmente de los problemas de incrustación convencionales tales como coquización y deposición de polímero que pueden producirse en el craqueo del etileno y otras reacciones de procesamiento de hidrocarburos usando materias primas basadas en 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 tienen generalmente efectos corrosivos debido a la carburización, erosión y formación de polvo metálico.

Debido a que estos enfoques no han sido completamente 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 tales 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 aleaciones tales como los aceros inoxidables 304 y 316 son varias veces el coste del acero al carbono. Sin embargo, en unidades no construidas así, hay una necesidad de proporcionar el tratamiento de inhibición contra este tipo de corrosión. Los inhibidores de la corrosión del estado de la técnica para los entornos de ácido nafténico incluyen inhibidores de la corrosión que forman película basados en nitrógeno. Sin embargo, estos inhibidores de la corrosión son relativamente ineficaces en el entorno de alta temperatura de petróleos con ácido nafténico.

Aunque se conocen diversos 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. Así, la eficacia o utilidad bajo un conjunto de circunstancias frecuentemente no implica lo mismo para otro conjunto de circunstancias. Como resultado, se han desarrollado un gran número de inhibidores de la corrosión y están en uso para aplicación a diversos sistemas que dependen del medio tratado, el tipo de superficie que es susceptible a la corrosión, el tipo de corrosión encontrada y las condiciones a las que se expone el medio. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 3.909.447 describe ciertos inhibidores de la corrosión como útiles contra la corrosión en sistemas acuosos oxigenados a temperatura relativamente baja tales como crecidas de agua, torres de refrigeración, lodos de perforación, perforación por aire y sistema de auto-radiador. Esa patente también observa que muchos inhibidores de la corrosión capaces de presentarse en sistemas no acuosos y/o sistemas no oxigenados rinden malamente en sistemas acuosos y/u oxigenados. Lo inverso también es cierto. El mero hecho de que un inhibidor haya mostrado eficacia en sistemas acuosos oxigenados no sugiere que mostraría eficacia en un hidrocarburo. Además, el mero hecho de que un inhibidor haya sido eficaz a temperaturas relativamente bajas no indica que sería eficaz a temperaturas elevadas. En realidad, es común que los inhibidores que son muy eficaces a temperaturas relativamente bajas se vuelvan ineficaces a temperaturas tales como los 448 °K - 673 °K (175 °C a 400 °C) encontrados en el refinado de petróleo. A tales temperaturas, la corrosión es notablemente problemática y difícil de aliviar. Así, la patente de EE.UU. n° 3.909.447 no contiene enseñanza o sugerencia de que fuera eficaz en sistemas no acuosos tales como fluidos de hidrocarburo, especialmente fluidos de hidrocarburo calientes. Ni hay ninguna indicación en la patente de EE.UU. n° 3.909.447 de que los compuestos desvelados en ella fueran eficaces contra la corrosión por ácido nafténico bajo tales condiciones.

Los sistemas de destilación atmosférica y a vacío están sometidos a corrosión por ácido nafténico cuando se procesan ciertos petróleos crudos. Actualmente, los tratamientos usados son térmicamente reactivos a las temperaturas de uso. En el caso de inhibidores basados en fósforo, se cree que esto conduce a una película superficial de fosfato de metal. La película es más resistente a la corrosión por ácido nafténico que el acero base. Estos inhibidores son relativamente volátiles y presentan intervalos de destilación bastante estrechos. Se alimentan en una columna por encima o por debajo del punto de corrosión dependiendo del intervalo de temperatura. Los inhibidores de polisulfuro se descomponen en mezclas complejas de polisulfuros superiores e inferiores y, quizás, azufre elemental y mercaptanos. Así, la volatilidad y protección ofrecida no es previsible.

Los problemas producidos por la corrosión por ácido nafténico en refinerías y las soluciones del estado de la técnica a ese problema se han descrito en detalle en la bibliografía, siendo representativo lo siguiente:

La patente de EE.UU. n° 3.531.394 de Koszman describió el uso de compuestos de fósforo y/o bismuto en la zona de craqueo de hornos de vapor de petróleo para inhibir la formación de coque sobre las paredes de los tubos del horno.

La patente de EE.UU. n° 3.324.032 desvela un producto de reacción de "ácido ditiofosfórico de dihidrocarburo" y "anhídrido de ácido dibásico", en el que el anhídrido puede ser anhídrido alquenilsuccínico, que es particularmente

anhídrido succínico de poliisobutileno, y el producto de reacción se usa directamente como aditivo sin cenizas.

La patente de EE.UU. nº 4.024.049 de Shell y col. desvela compuestos para su uso como anti-incrustantes de refinería. Aunque son eficaces como materiales anti-incrustantes, los materiales de este tipo no se han usado como inhibidores de la corrosión en el modo expuesto allí dentro. Aunque esta referencia enseña la adición de ésteres de tiofosfato tales como aquellos usados en la invención objeto 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, las tuberías de reflujos circulantes o etapas de procedimiento adicionales. El documento de patente informa que la inyección de los ésteres de tiofosfato como se enseña allí dentro produce la prevención de la aparición de corrosión por ácido nafténico en columnas de destilación, tuberías de reflujos circulantes y equipo asociado.

La patente de EE.UU. nº 4.105.540 de Weinland describe compuestos que contienen fósforo como aditivos anti-incrustantes en hornos de craqueo de etileno. Los compuestos de fósforo empleados son fosfato de mono- y di-éster y compuestos de fosfito que tienen al menos un resto de hidrógeno formando complejo con una amina.

La patente de EE.UU. nº 4.443.609 desvela que ciertos ácidos y ésteres fosfónicos de tetrahidrotiazol son útiles como inhibidores de la corrosión por ácido. Tales inhibidores pueden prepararse haciendo reaccionar ciertos 2,5-dihidrotiazoles con un fosfito de dialquilo. Aunque estos ácidos o ésteres fosfónicos de tetrahidrotiazol tienen buenas propiedades de corrosión e inhibición, tienden a degradarse durante aplicaciones a alta temperatura de los mismos con posible emisión de sustancias repulsivas y tóxicas.

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

La patente de EE.UU. nº 4.542.253 de Kaplan y col. describió un procedimiento mejorado de reducción de la incrustación y 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 complejo con amina soluble en agua, en el que la amina tiene un coeficiente de reparto superior a 1,0 (solubilidad igual tanto en disolventes acuosos como de hidrocarburo).

La patente de EE.UU. nº 4.842.716 de Kaplan y col. describe un procedimiento mejorado de reducción de la incrustación y corrosión a al menos 10 ppm de una combinación de un compuesto anti-incrustante de fósforo y un inhibidor de la formación de película. El compuesto de fósforo es un compuesto de éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito. El inhibidor de la formación de película es un compuesto de imidazolina.

La patente de EE.UU. nº 4.941.994 de Zetmeisl y col. desvela un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico que comprende un fosfito de dialquilo o trialquilo en combinación con una tiazolina opcional.

Se informó un avance significativo en los inhibidores de la corrosión por ácido nafténico que contienen fósforo en la patente de EE.UU. nº 4.941.994. En ella se desvela que la corrosión de metales en hidrocarburos líquidos ácidos calientes se inhibe por la presencia de una cantidad inhibidora de la corrosión de un fosfito de dialquilo y/o trialquilo con una tiazolina opcional.

Mientras que el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. nº 4.941.994 proporciona mejoras significativas con respecto a las técnicas del estado de la técnica, sin embargo, siempre hay un deseo de potenciar la capacidad de los inhibidores de la corrosión mientras que se reduce la cantidad de compuestos que contienen fósforo que pueden alterar la función de diversos catalizadores usados para tratar petróleo crudo, además de un deseo de que tales inhibidores puedan producirse a partir de materiales de partida de menor coste o más disponibles.

Otro enfoque a 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 hidrocarburo. Esta barrera o película previene que agentes corrosivos lleguen a la superficie metálica, y es generalmente un material hidrófobo. Gustavsen y col., 89 reunión de NACE Corrosion, artículo nº 449, 17-21 de abril de 1989, detalla los requisitos para un buen agente de formación de película. La patente de EE.UU. nº 5.252.254 desvela un agente de formación de película tal, fenol sustituido con alquilo sulfonato, y eficaz contra la corrosión por ácido nafténico.

La patente de EE.UU. nº 5.182.013 concedida a Petersen y col. el 26 de enero de 1993 describe otro procedimiento de inhibición de la corrosión por ácido nafténico de petróleo crudo, que comprende introducir en el petróleo una cantidad eficaz de un polisulfuro orgánico. La divulgación de la patente de EE.UU. nº 5.182.013 se incorpora en el presente documento por referencia. Este es otro ejemplo de una especie de azufre inhibidora de la corrosión. La sulfidación como fuente de corrosión se detalló anteriormente. Aunque el procedimiento no se entiende bien, se ha determinado que mientras que el azufre puede ser un agente anticorrosivo eficaz en pequeñas cantidades, a 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 de sulfidación a la corriente de procedimiento que contiene fósforo da una película compuesta de tanto sulfuros como fosfatos. Esto produce rendimiento mejorado, además de una disminución del requisito de fósforo. La presente invención se refiere a la adición deliberada de agentes de sulfidación a la corriente de proceso cuando los materiales basados en fósforo se usan para el control de la corrosión para acentuar esta interacción.

Se han reivindicado que el éster de tioácido fosforoso (Babaian-Kibala, patente de EE.UU. nº 5.552.085), fosfitos orgánicos (Zetlmeisl, patente de EE.UU. nº 4.941.994) y ésteres de fosfato/fosfito (Babaian-Kibala, patente de EE.UU. nº 5.630.964) son eficaces en la fase rica en hidrocarburo contra la corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, su alta solubilidad en petróleo sufre el riesgo de destilar la contaminación de corrientes laterales por fósforo.

Se ha usado ácido fosfórico 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 nº 8667 de 1906 de Coslett, patentes de EE.UU. nº 3.132.975, 3.460.989 y 1.872.091).

Sigue existiendo una necesidad continua de desarrollar opciones adicionales para mitigar la corrosividad de ácidos crudos a menor coste. Esto es especialmente cierto en momentos de márgenes de bajo refino y a alta disponibilidad de crudos corrosivos de fuentes tales como Europa, China o África, e India. La presente invención trata esta necesidad.

En vista de lo anterior, hay una necesidad de proporcionar una composición alternativa que proporcione la inhibición de la corrosión eficaz por ácido nafténico a alta temperatura, que vencerá las desventajas de las composiciones del estado de la técnica.

Objetos y ventajas de la invención

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición química alternativa para proporcionar la inhibición de la corrosión eficaz por ácido nafténico a alta temperatura.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un aditivo que tiene composición química que tiene bajos contenidos de fósforo, alta estabilidad térmica y baja acidez.

Otros objetos y ventajas serán evidentes después de completar la descripción detallada de la invención.

Sumario

La presente invención comprende un nuevo aditivo que es eficaz en inhibir la corrosión por ácido que comprende éster de tiofosfato polimérico, que se obtiene haciendo reaccionar poliisobutileno terminado en hidroxilo con pentasulfuro de fósforo. Dicho éster de tiofosfato polimérico se hace reaccionar adicionalmente con uno cualquiera de los óxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de butileno u óxido de propileno, preferentemente óxido de etileno, que forma competentemente derivado de óxido de etileno de éster de tiofosfato polimérico. La invención es útil en efectuar la inhibición de la corrosión por ácido sobre las superficies metálicas de una unidad de destilación, columna de destilación, bandejas, relleno y tuberías de reflujo circulantes.

Descripción de la invención

La presente invención usa el siguiente compuesto reaccionado que va a usarse como inhibidor de la corrosión para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura. Este compuesto reaccionado que funciona como inhibidor de la corrosión eficaz se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de poliisobutileno terminado en hidroxilo (PIB) con pentasulfuro de fósforo, produciendo la formación de éster de tiofosfato, que es éster de tiofosfato de poliisobutileno.

El efecto de la inhibición de la corrosión también se logra por un compuesto obtenido haciendo reaccionar adicionalmente éster de tiofosfato de poliisobutileno con cualquier óxido seleccionado de grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de butileno u óxido de propileno, preferentemente óxido de etileno, que forma competentemente derivado de óxido de etileno de éster de tiofosfato polimérico.

Los PIB convencionales y los llamados PIB de "alta reactividad" (véase, por ejemplo, la patente EP-B-0565285) son adecuados para su uso en la presente invención. 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 de tipo vinilideno, por ejemplo, los compuestos GLISSOPAL disponibles de BASF.

En un aspecto, el polímero usado para preparar polímero terminado en hidroxilo tiene entre 40 y 2000 átomos de carbono.

En otro aspecto, el polímero anteriormente mencionado tiene peso molecular de 500 a 10000 dalton, preferentemente de 800 a 1600 dalton, y más preferentemente de 950 a 1300 dalton.

La relación molar de P_2S_5 con respecto a polímero terminado en hidroxilo es preferentemente 0,01 a 4 moles de P_2S_5 con respecto a 1 mol de polímero terminado en hidroxilo.

La relación molar de P_2S_5 con respecto a éster terminado en hidroxilo de PIB es preferentemente 0,01 a 4 moles de P_2S_5 con respecto a 1 mol de éster de PIB terminado en hidroxilo. El PIB puede ser normal o altamente reactivo.

- 5 Se ha descubierto sorprendentemente por el inventor de la presente invención que un éster de tiofosfato basado en polímero que tiene bajo contenido de fósforo, baja acidez y alta estabilidad térmica, y naturaleza no incrustante, da control muy eficaz de la corrosión por ácido nafténico.

El novedoso aditivo de la presente invención se prepara en cuatro etapas básicas.

- 10 1. Se hace reaccionar PIB de alta reactividad (poliisobutileno) con anhídrido maleico para preparar anhídrido de succínico de poliisobutileno (PIBSA)
2. El compuesto de reacción resultante de la etapa nº 1 se hace reaccionar adicionalmente con etilenglicol para dar un polímero que tiene grupos terminales hidroxilo que es éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo.

15 Dependiendo de la relación molar de PIBSA y etilenglicol, se forman monoésteres o diésteres que conducen a la formación de polímero terminado en monohidroxi o dihidroxi, respectivamente. Se encuentra que ambos de estos compuestos son útiles en la presente invención.

20 También pueden usarse otros glicoles o polioles o alcoholes poliméricos en lugar del etilenglicol. Ejemplos de tales compuestos útiles son propilenglicol, butanodiol, butilenglicol, butenodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietilenglicol, pentaeritritol, polietilenglicol, polipropilenglicol, o cualquier otro compuesto terminado en hidroxilo (esta es una de las muchas formas de obtener el polímero terminado en hidroxilo).

- 25 3. El compuesto de reacción resultante de la etapa nº 2 se hace reaccionar a continuación con pentasulfuro de fósforo. La reacción puede llevarse a cabo usando diversas relaciones molares de polímero terminado en hidroxilo, por ejemplo, de éster de PIB de la etapa 2 anterior con pentasulfuro de fósforo. El compuesto de reacción resultante obtenido después de completarse la etapa nº 3 es el éster de tiofosfato del éster de succinato de poliisobutenilo (el compuesto de reacción resultante es eficaz en la presente invención en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico).

- 30 4. El compuesto de reacción resultante, obtenido después de completarse la etapa 3, se hace reaccionar adicionalmente con óxidos como óxido de etileno. También pueden usarse otros óxidos comunes como óxido de butileno u óxido de propileno en lugar de óxido de etileno. El compuesto de reacción resultante obtenido después de completarse la etapa 4 es derivado tratado con óxido de etileno de éster de tiofosfato de poliisobutileno. Este compuesto de reacción resultante de la etapa 4 también es eficaz en la presente invención en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico.

Debe observarse que las etapas anteriormente mencionadas pueden entenderse mejor por referencia a los Ejemplos 1, 2, 4 y 5 correspondientes.

- 35 Las etapas anteriormente mencionadas describen solo un ejemplo ilustrativo del procedimiento de preparación del compuesto de la invención. El polímero terminado en hidroxilo descrito en estas etapas también puede obtenerse por otros procedimientos apropiados.

40 La presente invención se refiere a un procedimiento para inhibir la corrosión sobre las superficies metálicas de las unidades de procesamiento que procesan hidrocarburos tales como petróleo crudo y sus fracciones que contienen ácido nafténico. La invención se explica detalladamente en su forma más simple en la que se llevan a cabo las siguientes etapas de procedimiento, cuando se usa para procesar petróleo crudo en unidades de procedimiento tales como la unidad de destilación. Pueden usarse etapas similares en diferentes unidades de procesamiento tales como, tuberías de reflujo circulantes, intercambiadores de calor y tales otras unidades de procesamiento.

Estas etapas de procedimiento se explican a continuación:

- 45 a) calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico para vaporizar una porción del hidrocarburo;
- b) dejar que los vapores de hidrocarburo asciendan en una columna de destilación;
- c) condensar una porción de los vapores del hidrocarburo que pasan a través de la columna de destilación para producir un destilado;
- d) añadir al destilado de 1 a 2000 ppm, preferentemente de 2 a 200 ppm, de éster de tiofosfato polimérico o sus

derivados tratados con óxido o combinación de los mismos, que es el aditivo requerido de la presente invención;

- e) dejar que el destilado que contiene el compuesto de la etapa (d) se ponga sustancialmente en contacto con las superficies metálicas enteras de la unidad de destilación para formar película protectora sobre tal superficie, por lo que tal superficie se inhibe contra la corrosión.

5 Es ventajoso tratar la columna de destilación, bandejas, tuberías de reflujo circulantes y equipo relacionado para prevenir la corrosión por ácido nafténico, cuando los vapores condensados de los líquidos de hidrocarburo destilado se ponen en contacto con equipo metálico a temperaturas superiores a 473 °K (200 °C), y preferentemente 673 °K (400 °C). El aditivo se añade generalmente al destilado condensado y se deja que el destilado condensado se ponga en contacto con las superficies metálicas de la columna de destilación, relleno, bandejas, tuberías de reflujo circulantes y equipo relacionado a medida que el destilado condensado baja por la columna y en el recipiente de destilación. El destilado también puede recogerse como producto. Los inhibidores de la corrosión de la presente invención quedan en el producto recogido resultante.

10 En la práctica comercial, los aditivos de la presente invención pueden añadirse a un retorno de destilado para controlar la corrosión en una bandeja de descarga y en el relleno de la columna, mientras que puede añadirse una segunda inyección a un retorno de petróleo pulverizado inmediatamente por debajo de las bandejas de descarga para proteger el relleno de la torre y las bandejas por debajo de la bandeja de descarga del destilado. No es tan crítico dónde se añade el aditivo de la invención, en tanto que se añada al destilado que después se retorna al recipiente de destilación, o que se pone en contacto con las superficies interiores metálicas de la columna de destilación, bandejas, tuberías de reflujo circulantes y equipos relacionados.

20 El procedimiento de uso del compuesto aditivo de la presente invención para conseguir la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura se explica a continuación con la ayuda de los ejemplos y tablas.

Así, se observa que el compuesto aditivo de la presente invención usado para la inhibición de la corrosión tiene las siguientes características diferenciadoras importantes, en comparación con el estado de la técnica.

25 1) El inventor de la presente invención, después de amplia experimentación, ha encontrado sorprendentemente que el compuesto aditivo usado por el inventor es el ADITIVO POLIMÉRICO, que es altamente eficaz en la inhibición de la corrosión a alta temperatura, como se muestra por los resultados experimentales facilitados en las Tablas 1 a 7. El estado de la técnica no enseña ni sugiere el uso de un derivado tratado con éster de tiofosfato u óxido polimérico del mismo, aditivo en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico o inhibición de la corrosión por azufre o cualquier inhibición de la corrosión, en general.

30 2) Otra característica diferenciadora del compuesto aditivo de la presente invención es que tiene más estabilidad térmica en comparación con los compuestos aditivos enseñados por el estado de la técnica, debido a la naturaleza polimérica del compuesto aditivo de la presente invención. Debido a su alta estabilidad térmica, el compuesto aditivo de la presente invención es muy eficaz en la inhibición de la corrosión nafténica a alta temperatura o inhibición de la corrosión por azufre a alta temperatura.

35 3) Todavía otra característica diferenciadora del compuesto aditivo de la presente invención es que tiene acidez muy baja en comparación con los compuestos aditivos del estado de la técnica, por ejemplo, los ésteres de fosfato del estado de la técnica tienen acidez muy alta. Los ésteres de fosfato del estado de la técnica son conocidos por tener una tendencia a descomponerse, incluso a menores temperaturas, para formar ácidos fosfóricos, que se desplazan adicionalmente a lo largo de la corriente de hidrocarburo y reaccionan con superficies metálicas de los equipos tales como el relleno de la columna de destilación, para formar fosfato de hierro o sulfuro de hierro sólido. Estos sólidos taponan los orificios de los equipos y así conducen a incrustación de la columna de destilación.

40 El compuesto aditivo de la presente invención no tiene esta deficiencia.

45 4) Otra característica diferenciadora de la presente invención es la eficaz inhibición por el aditivo de la invención con incluso bajo contenido de fósforo.

Ejemplo 1**Síntesis del éster de succinato de poliisobutenilo (compuesto polimérico terminado en hidroxilo de éster de PIB)****Etapas I: Anhídrido succínico de poliisobutenilo**

	Detalles del compuesto	% en peso
1	HRPIB (OLOA 16500)	89,48
2	Anhídrido maleico	10,52
	Tamaño total	100,00

5 Procedimiento

1. Se cargó HRPIB (poliisobutileno de alta reactividad) en un matraz de cuatro bocas limpio y seco equipado con entrada de nitrógeno, agitador y termómetro.
2. La temperatura se elevó a 398 °K (125 °C).
3. Se inició el burbujeo con gas N₂ y continuó durante 10 minutos.
- 10 4. Se redujo la tasa de burbujeo de gas N₂ y se tomó una muestra para el contenido de humedad.
5. Se añadió anhídrido maleico al matraz.
6. Después de la adición del anhídrido maleico, la temperatura se elevó a 443 °K (170 °C) y se mantuvo durante 2 horas con burbujeo de nitrógeno.
- 15 7. Después de completarse el periodo de mantenimiento de la etapa 6, la temperatura se elevó adicionalmente a 478 °K (205 °C) y se calentó a una tasa tal que debiera alcanzar -478 °K (205 °C) a partir de 443 °K (170 °C) en 3 horas (278 °K (5) °C/25 min).
8. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo durante 6 horas a 478 °K (205 °C)
9. Después de terminar las 6 horas (a 478 °K (205 °C)), la mezcla de reacción se enfrió a 443 °K (170 °C).
10. Se aplicó lentamente vacío y a continuación se elevó la temperatura a 478 °K (205 °C).
- 20 11. A 478 °K (205 °C) continuó el vacío (por debajo de 10 mm de Hg (1333 Pa)). Después de 2 horas se tomó la muestra 1 para estimar el valor de ácido y el ácido maleico libre y después de 3 horas se tomó la muestra 2 para el valor de ácido y el ácido maleico libre.

El valor de ácido del producto estuvo entre el intervalo deseado de 70 a 120 mg de KOH/g

Etapas II: Éster de PIB

	Detalles del compuesto	% en peso	Comentarios
1	Producto de reacción de la etapa 1	79,899	Muestra diluida en tolueno al 85 % de concentración
2	Monoetilenglicol	20,101	
	Tamaño total	100,00	

25

Procedimiento

1. El producto obtenido resultante al final de la etapa 1 se diluyó en tolueno al 85 % de concentración y se cargó monoetilenglicol en un matraz de cuatro bocas limpio y seco equipado con entrada de nitrógeno, agitador y termómetro.
- 30 2. La temperatura se elevó a 463 °K (190 °C) (se eliminaron el tolueno y el agua para alcanzar la temperatura) con burbujeo de gas nitrógeno.

3. La reacción se mantuvo a 463 °K (190 °C) hasta que se obtuvo el valor de ácido requerido.

(El valor de ácido deseado debe ser preferentemente inferior a 5 mg de KOH/g)

Ejemplo 2

5 **Síntesis del éster de tiofosfato polimérico (compuesto de la invención) obtenido haciendo reaccionar el compuesto de la etapa II del Ejemplo 1 (con diversas relaciones molares) con pentasulfuro de fósforo (con diversos contenidos de fósforo).**

Procedimiento general para preparar éster de tiofosfato polimérico

1. Se cargó éster de PIB en un matraz de cuatro bocas limpio y seco equipado con entrada de nitrógeno, agitador y termómetro y la temperatura se elevó a 363 °K (90 °C) con burbujeo de gas nitrógeno
- 10 2. Se añadió pentasulfuro de fósforo a 363 °K (90 °C) lentamente en un lote
3. Después de la adición de pentasulfuro de fósforo la temperatura se elevó a 393 °K (120 °C)
4. La mezcla de reacción se mantuvo durante 1 hora a 393 °K (120 °C)
5. Después de 1 hora a 393 °K (120 °C), la temperatura se elevó lentamente a 413 °K (140 °C) y se mantuvo durante 1 hora. A continuación se enfrió a 363 °K (90 °C)
- 15 6. El valor de ácido de la muestra se midió como (45,61 mg de KOH/g)
7. La mezcla de reacción se diluyó con 1:1 de tolueno
8. La temperatura se elevó hasta el punto de reflujo, se inició el burbujeo de gas nitrógeno y continuó durante 6 horas.
9. La mezcla de reacción se enfrió y se filtró a través de Hyflow a 333 °K (60 °C).
10. La mezcla de reacción se diluyó al 50 % en peso en disolvente.
- 20 **(2-A) Reacción de éster de PIB con pentasulfuro de fósforo (contenido de fósforo en el 100 % de producto activo final P – 3,156 %)**

	Detalles del compuesto	% en peso	Comentarios
1	Éster de PIB obtenido después de completarse la etapa II del Ejemplo 1	88,701	EJEMPLO 1 ETAPA II
2	Pentasulfuro de fósforo	11,299	
	Peso total	100,00	

(2-B) (Contenido de fósforo en el 100 % de producto activo final P – 4,47 %)

	Detalles de compuesto	% en peso	Comentarios
1	PIB Éster	83,981	EJEMPLO 1 ETAPA II
2	Pentasulfuro de fósforo	16,019	-
	Peso total	100,00	

25 El valor de ácido estuvo entre 64 y 73 mg de KOH/g (normalmente el valor de ácido oscila de 40 a 190 mg/g de KOH)

(2-C) (Contenido de fósforo en el 100 % de producto activo final P – 7,715)

	Detalles de compuesto	% en peso	Comentarios
1	Éster de PIB	72,374	EJEMPLO 1 ETAPA 2
2	Pentasulfuro de fósforo	27,626	-
	Peso total	100,00	

El valor de ácido fue 109,65 mg de KOH/g (normalmente el valor de ácido oscila de 90 a 190 mg de KOH/g)

Ejemplo 3

5 Prueba de corrosión por ácido nafténico a alta temperatura

En este ejemplo se probaron diversas cantidades de una formulación al 50 % de la composición preparada según los Ejemplos 1 a 2 para la eficiencia de inhibición de la corrosión sobre probetas de acero al carbono en petróleo neutro caliente que contenía ácido nafténico. Se usó una prueba de inmersión de la probeta con pérdida de peso para evaluar el compuesto de la invención para su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a 563 °K (290 °C) de temperatura. Se usó diferente dosificación tal como 300, 400 y 600 ppm del compuesto de la invención, como disolución activa al 50 %.

Se realizó una prueba estática sobre probeta de acero al carbono sin usar ningún aditivo. Esta prueba proporcionó una lectura de prueba del blanco.

El aparato de reacción consistió en un matraz redondo de cuatro bocas de un litro equipado con condensador de agua, tubo purgador de N₂, bolsillo de termómetro con termómetro y varilla agitadora. Se cargaron 600 g (aproximadamente 750 ml) de petróleo de hidrocarburo de parafina (fracción D – 130 superior a 563 °K (290 °C)) en el matraz. Se inició la purga con gas N₂ con velocidad de flujo de 100 cm³/minuto y la temperatura se elevó a 100 °C, que se mantuvo durante 30 minutos.

Se añadió un compuesto aditivo de (2-A) en el Ejemplo 2 a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos a 373 °K (100 °C) de temperatura. Después de sacar el agitador, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 563 °K (290 °C). Se sumergió una probeta de acero al carbono para la pérdida de peso previamente pesada CS 1010 con dimensiones 76 mm x 13 mm x 1,6 mm. Después de mantener esta condición durante 1 hora a 1,5 horas, se añadieron 31 g de ácido nafténico (calidad comercial con valor de ácido de 230 mg de KOH/g) a la mezcla de reacción. Se recogió una muestra de un g de peso de mezcla de reacción para la determinación del valor de ácido, que se encontró que era aproximadamente 11,7 mg de KOH/g. Esta condición se mantuvo durante cuatro horas. Después de este procedimiento, la probeta de metal se sacó, se aclaró el exceso de petróleo, se eliminó el exceso de producto de corrosión de la superficie metálica. A continuación se pesó la probeta de metal y se calculó la tasa de corrosión en milésimas de pulgada por año. Se usó un procedimiento de prueba similar para cada uno de los compuestos aditivos de (2-B) y (2-C) del Ejemplo 2, aditivo del estado de la técnica del Ejemplo 4 y aditivos tratados con óxido de etileno de (2-B) y (2-C) del Ejemplo 2. Los resultados de la prueba se presentan en las Tablas 1 a 5-A. Se realizaron estudios similares para los aditivos tratados con óxido de etileno del Ejemplo 2, en los que el tiempo de pasivación fue 4 horas y la duración de la prueba fue 24 horas. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 5 - B.

Cálculo de la eficiencia de inhibición de la corrosión

El procedimiento usado en calcular la eficiencia de inhibición de la corrosión se facilita a continuación. En este cálculo, la eficiencia de inhibición de la corrosión proporcionada por el compuesto aditivo se calcula comparando la pérdida de peso debida al aditivo con la pérdida de peso de la probeta en blanco (sin ningún aditivo).

La tasa de corrosión en MPA (milésimas de pulgada por año) se calcula por la fórmula

$$\text{MPA} = \frac{534 \times \text{Pérdida de peso en mg}}{(\text{Densidad en g/cm}^3) \times (\text{Área en in}^2) \times (\text{Tiempo de la prueba en horas})}$$

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

Las magnitudes calculadas se entran en las tablas en columnas apropiadas.

Los resultados de los experimentos se presentan en las Tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1: Contenido de fósforo P = 3,145 % (duración de la prueba 4 horas)

Exp. nº	Compuesto	Dosificación en ppm	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión m/s (MPA)	Eficiencia de inhibición de la corrosión
1	Blanco	--	--	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	--
2	Producto resultante de 2-A del Ejemplo 2	600	300	1,8 mg	$72,44 \times 10^{-13}$ m/s (9)	97,97

5

Tabla 2: Contenido de fósforo P = 4,47 % (duración de la prueba 4 horas)

Exp. nº	Compuesto	Dosificación en ppm	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión m/s (MPA)	Eficiencia de inhibición de la corrosión
1	Blanco	--	--	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	--
3	Producto resultante de 2-B del Ejemplo 2	300	150	24,7	$990,02 \times 10^{-13}$ m/s (123)	72,4

Los experimentos se realizaron con diferentes contenidos de fósforo en el 100 % de producto activo final según el Ejemplo 2, presentándose los resultados en la Tabla 1 a 3. Se observa que con contenido de fósforo del 3,145 % la eficiencia de inhibición de la corrosión fue del 97,97 % para la dosificación eficaz de compuesto inhibidor como 300 ppm. Cuando el contenido de fósforo aumentó al 7,75 % y las dosificaciones eficaces se redujeron a 200 ppm y 150 ppm, la eficiencia de la inhibición de la corrosión fue del 99,6 % y 95,84 %, respectivamente.

10

Tabla 3: Contenido de fósforo P = 7,75 % (duración de la prueba 4 horas)

Exp. nº	Compuesto	Dosificación en ppm	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión m/s (MPA)	Eficiencia de inhibición de la corrosión
1	Blanco	--	--	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	--
4	Producto resultante de 2-C del Ejemplo 2	400	200	0,4	$16,10 \times 10^{-13}$ m/s (2)	99,6
5	Producto resultante de 2-C del Ejemplo 2	300	150	3,7	$148,91 \times 10^{-13}$ m/s (18,5)	95,84

15

Efecto del compuesto de la invención (éster de tiofosfato polimérico no tratado con óxido de etileno) sobre la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Duración de la prueba 4 horas

Experimento n°	Compuesto	Dosificación eficaz en ppm	Contenido de fósforo total en ppm	Eficiencia de la inhibición de la corrosión en %
2	Producto resultante de 2-A del Ejemplo 2 Contenido de fósforo 3,145 % (compuesto de la invención)	300	$3,145 \times 3,00 = 9,435$	97,97
5	Producto resultante de 2-C del Ejemplo 2 Contenido de fósforo 7,75 % (compuesto de la invención)	150	$7,75 \times 1,50 = 11,625$	95,84
8	Producto resultante del Ejemplo 4 Contenido de fósforo 9,75 % (estado de la técnica)	150	$9,75 \times 1,5 = 14,625$	89,88

Los resultados de uso de las dosificaciones eficaces de aditivos de la Tabla 1, Tabla 3 y Tabla 4 se comparan en una forma tabulada dada anteriormente. Se observa claramente que, en comparación con el compuesto del estado de la técnica, con la misma dosificación eficaz de 150 ppm, el compuesto de la invención (Ejemplo 2, experimento 5 en la tabla anterior, éster de tiofosfato polimérico no tratado con óxido de etileno) proporciona mayor eficiencia de la inhibición de la corrosión del 95,84 % con menor contenido de fósforo total de 11,625 ppm en comparación con la eficiencia del 89,88 % con mayor contenido de fósforo total de 14,625 ppm para el compuesto del estado de la técnica (éster octílico de tiofosfato – Aditivo no polimérico, experimento n° 8 en la tabla anterior).

Doblando la dosificación eficaz del compuesto de la invención anterior (Ejemplo 2 experimento n° 2 en la tabla anterior – éster de tiofosfato polimérico) a 300 ppm se observa que todavía se obtiene mayor eficiencia de la inhibición de la corrosión del 97,97 % con mucho menor contenido de fósforo total de 9,435 ppm.

Es muy sabido por el experto en la materia que se ha reivindicado que el uso de compuestos de mayor contenido de fósforo como inhibidores de la corrosión afecta la función de diversos catalizadores usados para tratar petróleo crudo tales como hidrotratadores de lecho fijo y unidades de hidrocrackeo. Estos compuestos de mayor fósforo también actúan de veneno para el catalizador. Otra desventaja del aditivo no polimérico es que tienden a degradarse a condiciones de mayor temperatura dando productos volátiles que tienden a contaminar las otras corrientes de hidrocarburo.

La discusión anterior muestra claramente la ventaja de uso del compuesto de la invención con respecto al compuesto del estado de la técnica para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico.

Ejemplo 4

Síntesis de éster octílico de tiofosfato (éster de tiofosfato no polimérico como compuesto anticorrosión del estado de la técnica (patente de EE.UU. n° 5.552.085))

El matraz de cuatro bocas limpio se equipó con agitador, entrada de gas nitrógeno y condensador. Se cargó n-octanol que pesaba 400 g en el matraz. A continuación se añadió pentasulfuro de fósforo que pesaba 187 g al matraz en plazos. A continuación, la temperatura del matraz se aumentó a 383 °K (110 °C). Se observó que se desprendió gas H₂S después de la adición de P₂S₅. Después de una hora, la mezcla de reacción en el matraz se calentó a 413 °K (140 °C) y el matraz se mantuvo a esa temperatura durante una hora. La muestra se enfrió y se filtró a través de un filtro de 5 micrómetros. La muestra se calentó a 363 °K (90 °C). El gas nitrógeno se purgó durante 5 horas. La muestra resultante, es decir, el compuesto B2, se analizó para su valor de ácido, que se encontró que estaba entre 110 y 130 mg/KOH. Este compuesto se probó para su eficiencia de corrosión por ácido nafténico. La eficiencia de la inhibición de la corrosión se calcula según el procedimiento facilitado en el Ejemplo 3 y los resultados de los experimentos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Éster octílico de tiofosfato Éster de tiofosfato no polimérico como compuesto anticorrosión del estado de la técnica. Contenido de fósforo P = 9,75 % (duración de la prueba 4 horas)

Experimento n°	Compuesto	Dosificación en ppm	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión m/s (MPA)	Eficiencia de inhibición de la corrosión
1	Blanco	-	-	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	-
6	Ejemplo 4	90	45	45	$1811,01 \times 10^{-13}$ m/s (225)	49,43
7	Ejemplo 4	180	90	22	$885,38 \times 10^{-13}$ m/s(110)	75,28
8	Ejemplo 4	300	150	9	$362,20 \times 10^{-13}$ m/s(45)	89,88

Ejemplo 5

5 Síntesis de derivados de óxido de etileno

Los derivados de óxido de etileno de éster de tiofosfato polimérico de éster de succinato de poliisobutileno se prepararon usando el procedimiento descrito más adelante:

Procedimiento

El compuesto aditivo, que es el producto resultante de 2-C del Ejemplo 2, se transfirió al autoclave y se añadió óxido de etileno a 333 °K a 343 °K (60 °C a 70 °C), hasta que la presión en el autoclave permaneció constante. La mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el autoclave se lavó con nitrógeno. El aditivo resultante, es decir, éster de tiofosfato tratado con óxido de etileno de éster de succinato de poliisobutileno, se usó como aditivo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Se llevó a cabo síntesis similar usando el producto resultante de 2-B del Ejemplo 2. Los porcentajes en peso para 2-B, 2-C y óxido de etileno se facilitan a continuación.

Ejemplo (5-A): Derivado de óxido de etileno de (2-C) del Ejemplo 2

	Detalles del compuesto	% en peso
1	Producto resultante de 2-C	44,1
2	Óxido de etileno	15,1
3	Disolvente aromático	40,8

Ejemplo (5-B): Derivado de óxido de etileno de (2-B) del Ejemplo 2

	Detalles del compuesto	% en peso
1	Producto resultante de 2-B	45,4
2	Óxido de etileno	15,4
3	Disolvente aromático	39,2

Se observó que el valor de ácido del producto resultante 2-C usado en el procedimiento de síntesis anteriormente mencionada fue 87,2 mg de KOH/g, mientras que los valores de ácido del producto reaccionado con óxido de etileno fueron 16 mg/g de KOH. Similarmente, el valor de ácido del producto resultante 2-B usado en el procedimiento de síntesis anteriormente mencionado fue 56,8 mg de KOH/g, mientras que el valor de ácido del producto reaccionado con óxido de

etileno correspondiente fue 3,98 mg de KOH/g. Ambos de estos ejemplos de síntesis indican a los bajos valores de ácido deseables de los productos finales después de completarse la síntesis.

Las pruebas de inhibición de la corrosión para estos productos aditivos sintetizados se realizaron según el procedimiento facilitado en el Ejemplo 3 (duración de la prueba de 4 horas y 24 horas) y los resultados de la prueba se presentan en la Tabla 5 - A y Tabla 5 - B, respectivamente..

Tabla 5 - A: Estudios de inhibición de la corrosión (estáticos) durante la duración de la prueba de 4 h

Experimento n°	Detalles del compuesto	Dosificación activa ppm	mg de pérdida después de la prueba	m/s (MPA) después de la prueba	% de eficiencia después de la prueba
1	Blanco	---	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	---
a	Compuesto de la invención según el Ejemplo 5-A	150	2,1	$84,51 \times 10^{-13}$ m/s (10,5)	97,60
b	Compuesto de la invención según el Ejemplo 5-A	90	17	$684,16 \times 10^{-13}$ m/s (85)	80,89
c	Compuesto de la invención según el Ejemplo 5-B	120	14,9	$583,54 \times 10^{-13}$ m/s (72,5)	90,44

Nota: Puede observarse de los resultados presentados en la Tabla 5 - A que el derivado de óxido de etileno del éster de tiofosfato polimérico también es muy eficaz en la inhibición de la corrosión por ácido, en comparación con los resultados de la Tabla 4 para el compuesto del estado de la técnica.

Tabla 5 - B: Estudios de inhibición de la corrosión (estáticos) durante la duración de la prueba de 24 h

Experimento n°	Detalles del compuesto	Dosificación activa ppm	mg de pérdida después de la prueba	m/s (MPA) después de la prueba	% de eficiencia después de la prueba
9	Blanco	---	313	$2100,77 \times 10^{-13}$ m/s (261)	---
10	Aditivo del estado de la técnica (según el Ejemplo 4)	300	88,5	$594,01 \times 10^{-13}$ m/s (73,8)	71,7
11	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 2-B)	450	65	$436,25 \times 10^{-13}$ m/s (54,2)	79,2
12	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 2-C)	300	130	$873,31 \times 10^{-13}$ m/s (108,5)	58,5
13	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 2-B)	300	135	$906,31 \times 10^{-13}$ m/s (112,6)	60,4
14	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 5-A)	300	11	$74,05 \times 10^{-13}$ m/s (9,2)	96,5
15	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 5-B)	300	22,4	$150,52 \times 10^{-13}$ m/s (18,7)	92,8

Comparación de efectos del compuesto de la invención – Éster de tiofosfato polimérico (con y sin tratamiento con óxido de etileno) sobre la inhibición de la corrosión por ácido nafténico - duración de la prueba de 24 horas

Exp. n°	Compuesto	Dosificación eficaz en ppm	Contenido de fósforo total en ppm	Inhibición de la corrosión en %
10	Aditivo del estado de la técnica (según el Ejemplo 4) (9,75)	300	$9,75 \times 3 = 29,25$	71,7
11	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 2-B) (4,47)	450	$4,47 \times 4,5 = 20,115$	79,2
12	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 2-C) (7,715)	300	$7,715 \times 3 = 23,145$	58,5
13	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 2-B) (4,47)	300	$4,47 \times 3 = 13,41$	60,4
14	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 5-A) (5,49)	300	$5,49 \times 3 = 16,47$	96,5
15	Compuesto de la invención (según el Ejemplo 5-B) (3,15)	300	$3,15 \times 3 = 9,45$	92,8

Nota: El compuesto de la invención es éster de tiofosfato polimérico preparado por las siguientes etapas facilitadas en el Ejemplo 2 y el Ejemplo 5. Los valores entre paréntesis indican el contenido de fósforo del compuesto inventivo en porcentaje.

Los resultados del uso de dosificaciones eficaces del Ejemplo 5 se comparan anteriormente en una forma tabulada con referencias específicas al contenido de fósforo total y eficiencia de la inhibición de la corrosión.

Comparando los resultados de los números de experimento 10, 12 y 14 de la Tabla 5 – B, el efecto técnico favorable sorprendente del derivado de óxido de etileno de éster de tiofosfato polimérico se observa claramente con mucha mayor eficiencia del 96,5 % y mucho menor contenido de fósforo de 16,47 ppm (después del tratamiento con óxido de etileno) en comparación con la eficiencia del 58,5 % y el contenido de fósforo de 23,145 ppm (antes del tratamiento con óxido de etileno) y eficiencia del 71,7 % y contenido de fósforo de 29,25 ppm de compuesto del estado de la técnica.

Similarmemente, comparando los resultados del experimento 10, 13 y 15 de la Tabla 5 – B, el efecto técnico favorable sorprendente del tratamiento con óxido de etileno de éster de tiofosfato polimérico se observa claramente con mucha mayor eficiencia del 92,8 % y mucho menor contenido de fósforo de 9,45 ppm (después del tratamiento con óxido de etileno) en comparación con la eficiencia del 60,4 % y el contenido de fósforo de 13,14 ppm (antes del tratamiento con óxido de etileno) y eficiencia del 71,7 % y contenido de fósforo de 29,25 ppm del compuesto del estado de la técnica.

El experto en la materia debe ser consciente del sorprendente efecto técnico favorable mencionado anteriormente.

Es muy sabido por el experto en la materia que se ha reivindicado que el uso de compuestos de mayor contenido de fósforo como inhibidores de la corrosión afecta la función de diversos catalizadores usados para tratar petróleo crudo tales como hidrotratadores de lecho fijo y unidades de hidrocrackeo. Estos compuestos de mayor fósforo también actúan de veneno para el catalizador. Otra desventaja del aditivo no polimérico es que tienden a degradarse a condiciones de mayor temperatura.

La discusión anterior muestra claramente la ventaja de uso del compuesto de la invención con respecto al compuesto del estado de la técnica para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico.

Ejemplo 6: Inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura (prueba dinámica)

Se llevó a cabo la prueba dinámica usando medios giratorios proporcionados en el autoclave de temperatura controlada y se llevó a cabo usando probetas de acero pasivadas. Se realizó una prueba dinámica sobre probeta de acero sin usar ningún aditivo. Esta prueba proporcionó una lectura de prueba del blanco. El procedimiento de pasivación se explica a continuación:

Se cargaron 400 g de petróleo de hidrocarburo de parafina (D – 130) en un autoclave. Se fijó una probeta para pérdida de peso previamente pesada CS 1010 con dimensiones 76 mm x 13 mm x 1,6 mm al agitador del autoclave. Éste se

sumergió a continuación en el petróleo. Se purgó con gas N₂. Mientras que se llevaba a cabo la pasivación de la probeta de acero en pruebas dinámicas separadas, cada uno de los compuestos de la invención de los Ejemplos 2-B, 5-A y aditivo del estado de la técnica del Ejemplo 4 se añade por separado, en cada prueba separada, a la mezcla de reacción (y cada prueba dinámica final se llevó a cabo por separado). La mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos a 373 °K (100 °C) de temperatura. A continuación se llevó a cabo la inertización del autoclave con 1 kg/cm² por nitrógeno. Se elevó la temperatura de la mezcla de reacción. Después de mantener esta condición durante 4 horas, el autoclave se enfrió y las probetas se sacaron y se aclararon para eliminar el petróleo y a continuación se secaron. Esto formó la probeta pre-pasivada. A continuación, la probeta secada se fijó al agitador de nuevo.

Se sacó el petróleo usado para la pasivación y se añadieron 400 g de petróleo nuevo que contenían 6,2 g de ácido nafténico comercial (VALOR DE TAN 230 mg de KOH/g) al autoclave. El TAN resultante del sistema fue 3,5 mg de KOH/g. A continuación, la temperatura del autoclave se elevó a 588 °K (315 °C) y se mantuvo a esta temperatura durante 24 h. El Ejemplo 1 a 3 se probaron dinámicamente para la eficiencia de la inhibición de la corrosión sobre probetas de acero en un petróleo caliente que contenía ácido nafténico.

Se usaron el siguiente equipo y materiales de prueba en la prueba de corrosión dinámica:

1. Autoclave de temperatura controlada
2. Probetas de acero al carbono para pérdida de peso previamente pesadas CS 1010 con dimensiones 76 mm x 13 mm x 1,6 mm.
3. Medios para girar la probeta, para proporcionar una velocidad periférica superior a 3 m/segundo.

Después de la prueba, las probetas se sacaron, se aclaró el exceso de petróleo, se eliminó el exceso de producto de corrosión de la superficie de las probetas. A continuación, las probetas se pesaron y se calculó la tasa de corrosión como milésimas de pulgada/año. Los resultados de esta prueba dinámica se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6: Inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura (prueba dinámica).

Experimento n°	Detalles del compuesto	Dosificación activa ppm	mg de pérdida después de la prueba	m/s (MPA) después de la prueba	% de eficiencia después de la prueba
16	Blanco	---	61,2	$411,30 \times 10^{-13}$ m/s (51,1)	--
17	Aditivo del estado de la técnica según el Ejemplo 4	500	2,9	$19,47 \times 10^{-13}$ m/s (2,42)	95,26
17-A	Aditivo del estado de la técnica según el Ejemplo 4	250	15,1	$101,41 \times 10^{-13}$ m/s (12,6)	75,3
17-B	Compuesto de la invención según el Ejemplo 5-A	250	0,45	$3,06 \times 10^{-13}$ m/s (0,38)	99,25
18	Compuesto de la invención según el Ejemplo 2-B	500	0,85	$5,71 \times 10^{-13}$ m/s (0,71)	98,6

Ejemplo 7

Análisis térmico

La prueba de análisis térmico de los compuestos de la invención y el compuesto del estado de la técnica se llevaron a cabo en el analizador termogravimétrico de Mettler Toledo. Se calentó un peso conocido de la muestra en el analizador de 308 °K a 873 °K (35 °C a 600 °C) a una tasa de 283 °K (10 °C)/minuto bajo atmósfera de nitrógeno. La temperatura a la que se produce el 50 % de pérdida en peso de la muestra se toma como representativa de la estabilidad térmica. El peso del residuo obtenido a 873 °K (600 °C) y la temperatura al 50 % de pérdida de peso se presentan en la Tabla 7. El peso del residuo es indicativo de la tendencia del aditivo a depositarse en zonas de alta temperatura de equipos como hornos, que puede producir incrustación del equipo cuando corresponda.

Tabla 7: Datos del análisis térmico

Experimento n°	Detalles del compuesto	Temperatura al 50 % de pérdida	Residuo a 873 °K (600 °C)
19	Compuesto de la invención según el Ejemplo 2-C	666 °K (393 °C)	21,2975
20	Compuesto de la invención según el Ejemplo 2-B	659 °K (386 °C)	12,9567
21	Compuesto de la invención según el Ejemplo 5-A	668 °K (395 °C)	12,8771
22	Compuesto de la invención según el Ejemplo 5-B	664 °K (391 °C)	6,8389
23	Aditivo del estado de la técnica según el Ejemplo 4	493 °K (220 °C)	23,5795

Discusión sobre la estabilidad térmica

5 Puede observarse de la tabla anterior que en los compuestos de la invención (experimento n° 19 a experimento n° 22) la temperatura del 50 % de pérdida de peso varía de 659 °K a 668 °K (386 °C a 395 °C). Los compuestos de la invención en la tabla anterior incluyen derivado no tratado con OE y tratado con OE. Estos valores son mucho mayores cuando se comparan con el aditivo anterior que tiene un valor de solo 493 °K (220 °C). Esto indica claramente la mayor estabilidad térmica de los compuestos de la invención cuando se comparan con el compuesto del estado de la técnica. Es sabido por el experto en la materia que se desea tener aditivos con mayor estabilidad térmica, ya que estos no se descompondrán a productos volátiles que conduzcan a incrustación y contaminación de otras corrientes. La otra ventaja del compuesto térmicamente estable es que retiene su eficiencia de inhibición de la corrosión a mayores temperaturas.

15 También se observa de la tabla anterior que es ventajoso tratar el compuesto de la invención adicionalmente con óxido de etileno. El tratamiento con OE reduce el contenido de fósforo y también el residuo a 873 °K (600 °C). Se observa de la tabla anterior que los compuestos de la invención dejan muchos menos residuos a 873 °K (600 °C). El residuo obtenido para los compuestos de la invención (experimento 20 a 22 en la tabla anterior) es mucho menor que el aditivo previo que es 23,5 % (experimento n° 23 en la tabla anterior). Los datos anteriores indican claramente que los compuestos de la invención tendrán menos tendencia a la deposición en las áreas del horno.

Es evidente de la discusión anterior que la presente invención comprende los siguientes puntos:

- 20 1. Un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura que comprende éster de tiofosfato polimérico, que es el producto de reacción de la reacción de éster de succinato de poliisobutileno terminado en hidroxilo con pentasulfuro de fósforo.
- 25 2. Un nuevo aditivo, como se describe en el punto 1, en el que dicho éster de tiofosfato polimérico se hace reaccionar adicionalmente con óxido de etileno para formar el derivado de óxido de etileno de dicho éster de tiofosfato polimérico.
- 30 3. Un nuevo aditivo, como se describe en el punto 1, en el que dicho éster de tiofosfato polimérico se hace reaccionar adicionalmente con un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de butileno y óxido de propileno para formar el derivado de óxido de dicho éster de tiofosfato polimérico.
4. Un nuevo aditivo, como se describe en uno cualquiera de los puntos 1-3 precedentes, en el que dicho compuesto polimérico tiene de 40 a 2000 átomos de carbono.
5. Un nuevo aditivo, como se describe en uno cualquiera de los puntos 1-4 precedentes, en el que dicho compuesto polimérico tiene el peso molecular seleccionado del grupo que comprende el peso molecular que varía de 500 a 10000 dalton, de 800 a 1600 dalton y de 950 a 1300 dalton.
6. Un nuevo aditivo, como se describe en uno cualquiera de los puntos 1-5 precedentes, en el que la relación molar de dicho pentasulfuro de fósforo con respecto a dicho compuesto polimérico que está terminado en hidroxilo es 0,01 a 4 moles con respecto a 1 mol, respectivamente.
- 35 7. Un nuevo aditivo, como se describe en uno cualquiera de los puntos 1-6 precedentes, en el que dicho poliisobutileno tiene reactividad normal o alta.
8. Un nuevo aditivo, como se describe en uno cualquiera de los puntos 1-7 precedentes, en el que la dosificación eficaz de dicho aditivo está seleccionada del grupo que comprende la dosificación que varía de 1 ppm a 2000 ppm, y de 2 ppm a 200 ppm.

9. Un procedimiento de preparación de un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura, comprendiendo dicho aditivo éster de tiofosfato de poliisobutileno terminado en hidroxilo polimérico, que comprende las etapas de:

- 5 (a) hacer reaccionar poliisobutileno de alta reactividad con anhídrido maleico para formar anhídrido succínico de poliisobutileno;
- (b) hacer reaccionar dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) con un compuesto seleccionado de glicoles o polioles o alcoholes poliméricos para formar éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo;
- 10 (c) hacer reaccionar el compuesto de reacción resultante de la etapa (b) con pentasulfuro de fósforo, con diversas relaciones molares de dicho éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo y pentasulfuro de fósforo para formar éster de tiofosfato de éster de succinato de poliisobutileno, que es el aditivo inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura.

10. Un procedimiento como se describe en el punto 9, en el que el aditivo que comprende el derivado tratado con óxido de etileno polimérico de éster de tiofosfato de poliisobutileno se produce mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- 15 (a) hacer reaccionar poliisobutileno de alta reactividad con anhídrido maleico para formar anhídrido succínico de poliisobutileno;
- (b) hacer reaccionar dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) con un compuesto seleccionado de glicoles o polioles o alcoholes poliméricos para formar éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo;
- 20 (c) hacer reaccionar el compuesto de reacción resultante de la etapa (b) con pentasulfuro de fósforo, con diversas relaciones molares de dicho éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo y pentasulfuro de fósforo para formar éster de tiofosfato de éster de succinato de poliisobutileno;
- 25 (d) hacer reaccionar el compuesto de reacción resultante de la etapa (c) con óxido de etileno para formar el derivado tratado con óxido de etileno de éster de tiofosfato de poliisobutileno, que es el aditivo inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura.

11. Un procedimiento como se describe en el punto 9 o el punto 10, en el que dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) se hace reaccionar con un compuesto seleccionado de grupo que comprende propilenglicol, butanodiol, butilenglicol, butenodiol, glicerina, trimetilolpropano, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol.

30 12. Un procedimiento como se describe en el punto 9 o el punto 10, en el que dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) se hace reaccionar con etilenglicol.

13. Un procedimiento como se describe en uno cualquiera de los puntos 10-12, en el que dicho compuesto de reacción resultante de la etapa (c) se hace reaccionar con un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de butileno y óxido de propileno para formar el derivado de óxido de dicho éster de tiofosfato polimérico.

35 14. Un procedimiento de uso de un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura que comprende la etapa de:

- a. calentar un hidrocarburo que contiene ácido nafténico para vaporizar una porción de dicho hidrocarburo;
- b. dejar que los vapores de hidrocarburo asciendan en una columna de destilación;
- 40 c. condensar una porción de dichos vapores del hidrocarburo que pasan a través de la columna de destilación para producir un destilado
- 45 d. añadir al destilado una dosificación seleccionada del grupo que comprende la dosificación que varía de 1 a 2000 ppm, y de 2 a 200 ppm, de éster de tiofosfato de poliisobutileno como se describe en el punto 1 o compuesto tratado con óxido de etileno de dicho éster de tiofosfato polimérico como se describe en el punto 2 o dicho compuesto tratado con óxido de dicho éster de tiofosfato polimérico como se describe en el punto 3;
- e. dejar que la mezcla resultante de la etapa d se ponga sustancialmente en contacto con las superficies metálicas enteras de dicha columna de destilación para formar la película protectora sobre dicha superficie, por lo que se inhibe la corrosión de dichas superficies.

REIVINDICACIONES

1. Un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura que comprende éster de tiofosfato polimérico, que es un producto de reacción de éster de succinato de poliisobutileno terminado en hidroxilo con pentasulfuro de fósforo.
- 5 2. Un nuevo aditivo, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho éster de tiofosfato polimérico se hace reaccionar adicionalmente con óxido de etileno para formar un derivado de óxido de etileno de dicho éster de tiofosfato polimérico.
3. Un nuevo aditivo, como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho éster de tiofosfato polimérico se hace reaccionar adicionalmente con un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de butileno y
10 óxido de propileno, para formar un derivado óxido de dicho éster de tiofosfato polimérico.
4. Un nuevo aditivo, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-3, en el que dicho compuesto polimérico tiene de 40 a 2000 átomos de carbono.
5. Un nuevo aditivo, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-4, en el que dicho compuesto polimérico tiene un peso molecular seleccionado del grupo que comprende el peso molecular que varía de 500 a 10000 dalton, de 800 a 1600 dalton y de 950 a 1300 dalton.
15
6. Un nuevo aditivo, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-5, en el que la relación molar de dicho pentasulfuro de fósforo con respecto a dicho compuesto polimérico que está terminado en hidroxilo es 0,01 a 4 moles con respecto a 1 mol, respectivamente.
7. Un nuevo aditivo, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-6, en el que dicho poliisobutileno tiene reactividad normal o alta.
20
8. Un nuevo aditivo, como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-7, en el que la dosificación eficaz de dicho aditivo está seleccionada del grupo que comprende la dosificación que varía de 1 ppm a 2000 ppm, y de 2 ppm a 200 ppm.
9. Un procedimiento de fabricación de un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura que comprende éster de tiofosfato polimérico, que es un producto de reacción de éster de succinato de poliisobutileno terminado en hidroxilo con pentasulfuro de fósforo, en el que el procedimiento comprende las etapas de:
25
 - a) hacer reaccionar poliisobutileno de alta reactividad con anhídrido maleico para formar anhídrido succínico de poliisobutileno;
 - 30 b) hacer reaccionar dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) con un compuesto seleccionado de glicoles o polioles o alcoholes poliméricos para formar éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo;
 - 35 c) hacer reaccionar el compuesto de reacción resultante de la etapa (b) con pentasulfuro de fósforo, con diversas relaciones molares de dicho éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo y pentasulfuro de fósforo para formar éster de tiofosfato de éster de succinato de poliisobutileno, que es el aditivo inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura.
10. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 9, en el que el aditivo que comprende el derivado tratado con óxido de etileno polimérico de éster de tiofosfato de poliisobutileno se produce mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
40
 - a) hacer reaccionar poliisobutileno de alta reactividad con anhídrido maleico para formar anhídrido succínico de poliisobutileno;
 - b) hacer reaccionar dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) con un compuesto seleccionado de glicoles o polioles o alcoholes poliméricos para formar éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo;
 - 45 c) hacer reaccionar el compuesto de reacción resultante de la etapa (b) con pentasulfuro de fósforo, con diversas relaciones molares de dicho éster de succinato de poliisobutenilo terminado en hidroxilo y pentasulfuro de fósforo para formar éster de tiofosfato de éster de succinato de poliisobutileno;
 - d) hacer reaccionar el compuesto de reacción resultante de la etapa (c) con óxido de etileno para formar el derivado tratado con óxido de etileno de éster de tiofosfato de poliisobutileno, que es el
50 aditivo inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura.
11. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 9 o 10, en el que dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) se hace reaccionar con un compuesto seleccionado del grupo que

comprende propilenglicol, butanodiol, butilenglicol, butenodiol, glicerina, trimetilolpropano, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol.

12. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 9 o 10, en el que dicho anhídrido succínico de poliisobutileno de la etapa (a) se hace reaccionar con etilenglicol.
- 5 13. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el que dicho compuesto de reacción resultante de la etapa (c) se hace reaccionar con un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de butileno y óxido de propileno para formar el derivado de óxido de dicho éster de tiofosfato polimérico.
- 10 14. Un procedimiento de uso de un nuevo aditivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura que comprende la etapa de:
 - a) calentar un hidrocarburo que contiene ácido nafténico para vaporizar una porción de dicho hidrocarburo;
 - b) dejar que los vapores de hidrocarburo asciendan en una columna de destilación;
 - 15 c) condensar una porción de dichos vapores del hidrocarburo que pasan a través de la columna de destilación para producir un destilado;
 - d) añadir al destilado una dosificación seleccionada del grupo que comprende la dosificación que varía de 1 a 2000 ppm, y de 2 a 200 ppm, de éster de tiofosfato de poliisobutileno como se reivindica en la reivindicación 1 o compuesto tratado con óxido de etileno de dicho éster de tiofosfato polimérico como se reivindica en la reivindicación 2 o dicho compuesto tratado con óxido de dicho éster de tiofosfato polimérico como se reivindica en la reivindicación 3;
 - 20 e) dejar que la mezcla resultante de la etapa d se ponga sustancialmente en contacto con las superficies metálicas enteras de dicha columna de destilación para formar la película protectora sobre dicha superficie, por lo que se inhiben dichas superficies contra la corrosión.