

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 763**

51 Int. Cl.:

C09K 8/60 (2006.01)
C10M 137/14 (2006.01)
C10G 75/02 (2006.01)
C10L 1/26 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10L 1/188 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2008 PCT/IN2008/000586**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009 WO09063496**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2008 E 08850912 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2193179**

54 Título: **Aditivo novedoso para inhibir la corrosión por ácido nafténico y procedimiento de uso del mismo**

30 Prioridad:

14.09.2007 IN MU17692007

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

01.06.2017

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 2 614 763 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

Aditivo novedoso para inhibir la corrosión por ácido nafténico y procedimiento de uso del mismo

Campo de la invención

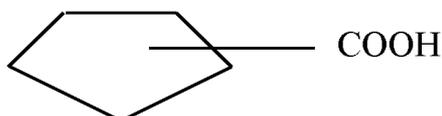
5 La presente invención divulga la inhibición de la corrosión de metales en hidrocarburos ácidos calientes y, más particularmente, la inhibición de la corrosión de metales que contienen hierro en hidrocarburos ácidos calientes, especialmente cuando la acidez se deriva de la presencia de ácido nafténico.

Análisis de la técnica anterior

10 Es bien conocido en la técnica que el procesamiento de petróleo crudo y sus distintas fracciones ha provocado daños en conducciones y otro equipo asociado debido a la corrosión por ácido nafténico. Este es corrosivo para el equipo utilizado para destilar, extraer, transportar y procesar el crudo. Hablando de manera general, la corrosión por ácido nafténico se produce cuando el crudo a procesar tiene un número de neutralización o un número de ácido total (TAN), expresado como los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos en un gramo de muestra, superior a 0,2. También se sabe que los hidrocarburos que contienen ácido nafténico están a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200 °C y 400 °C (aproximadamente 400 grados F-750 grados F), y también cuando las velocidades del fluido son altas o el líquido incide sobre superficies de procesamiento tales como, por ejemplo, en líneas de transferencia, codos de retorno y áreas con flujo restringido.

15 Los problemas de corrosión en las operaciones de refino de petróleo asociadas a los componentes de ácido nafténico y compuestos de azufre en crudos de petróleo se han reconocido durante muchos años. Dicha corrosión es particularmente grave en unidades de destilación tanto a presión atmosférica como al vacío, a temperaturas comprendidas entre 400 grados F y 790 grados F (204,5-421,1 °C). Otros factores que contribuyen a la corrosividad de los crudos que contienen ácidos nafténicos incluyen la cantidad de ácido nafténico presente, la concentración de los compuestos de azufre, la velocidad y turbulencia del flujo en las unidades, y la situación en la unidad (por ejemplo, interfase líquido/vapor).

20 Tal como se utiliza normalmente, el ácido nafténico es un término colectivo para algunos ácidos orgánicos presentes en varios crudos de petróleo. Aunque pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros ácidos orgánicos, se entiende que la mayoría de los ácidos en crudos de base nafténica son de tipo nafténico, es decir, con una estructura de anillo saturado de la siguiente forma:



30 El peso molecular del ácido nafténico puede extenderse en un intervalo bastante amplio. Sin embargo, la mayoría del ácido nafténico procedente de los crudos de petróleo se encuentra en el gas-oil y aceite lubricante ligero. Cuando los hidrocarburos que contienen dicho ácido nafténico entran en contacto con metales que contienen hierro, especialmente a temperaturas elevadas, surgen problemas de corrosión grave.

35 La corrosión por ácido nafténico ha afectado a la industria del refino durante muchos años. Este material de corrosión consiste en ácidos carboxílicos predominantemente monocíclicos o bicíclicos con un intervalo de ebullición entre 177 - 443 grados C (350 - 650 grados F). Estos ácidos tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas durante la destilación del crudo. De esta manera, situaciones tales como las conducciones del horno, líneas de transferencia, piezas internas de las torres de fraccionamiento, secciones de alimentación y reflujo de las columnas, intercambiadores de calor, partes inferiores de las bandejas y condensadores son los sitios principales de ataque por ácido nafténico. Además, cuando se procesan depósitos de petróleo con un elevado contenido en ácidos nafténicos, se puede producir una corrosión grave en los tubos del horno de acero al carbono o de acero ferrítico y en la parte inferior de las torres. Recientemente ha crecido el interés por el control de este tipo de corrosión en las unidades de procesamiento de hidrocarburos debido a la presencia de ácido nafténico en crudos procedentes de sitios tales como China, India, África y Europa.

45 Los crudos de petróleo son mezclas de hidrocarburos de diferentes estructuras moleculares y, en consecuencia, variabilidad de propiedades físicas. Las propiedades físicas de los ácidos nafténicos que pueden estar incluidos en las mezclas de hidrocarburos también varían con los cambios en el peso molecular, así como de la fuente del petróleo que contiene el ácido. Por lo tanto, la caracterización y el comportamiento de dichos ácidos no se comprenden bien. Un procedimiento bien conocido para "cuantificar" la concentración de ácido en el crudo de petróleo ha sido la valoración volumétrica del petróleo con KOH. El petróleo se valora volumétricamente con KOH, una base fuerte, hasta un punto final que garantiza que todos los ácidos de la muestra han quedado neutralizados. La unidad de esta valoración volumétrica es mg de KOH/gramo de muestra, y se denomina como "número de ácido total" (TAN) o número de neutralización. Ambos términos se utilizan de forma indistinta en la solicitud.

La unidad de TAN se utiliza habitualmente ya que no es posible calcular la acidez del petróleo en términos de moles de ácido, ni ninguna otra de los términos analíticos habituales para el contenido en ácido. Los refineros han utilizado el TAN como directriz general para predecir la corrosión por ácido nafténico. Por ejemplo, muchas refinerías mezclan su crudo a un TAN = 0,5 suponiendo que, en estas concentraciones, no se producirá la corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, esta medida no ha tenido éxito para evitar 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 está comprendido entre 205 grados C y 400 grados C (400 grados F y 750 grados F). El ataque de corrosión por estos ácidos por debajo de 205 grados C no se ha notificado en la bibliografía publicada. Como límite superior, los datos sugieren que las tasas de corrosión alcanzan un máximo a aproximadamente 316 - 371 grados C (600 - 700 grados F) y después comienzan a disminuir.

La concentración y la velocidad de la mezcla de aceite/petróleo son también factores importantes que afectan la corrosión por ácido nafténico. Esto se pone de manifiesto por la aparición de superficies afectadas por la corrosión por ácido nafténico. La forma de la corrosión se puede deducir de los patrones y las variaciones de color en las superficies corroídas. En algunas condiciones, la superficie metálica queda adelgazada de forma uniforme. También aparecen zonas adelgazadas cuando el ácido condensado se mueve a lo largo de la pared de un vaso. Como alternativa, en presencia de ácido nafténico, se producen picaduras, frecuentemente en conducciones o en soldaduras. Normalmente, el metal por fuera de la picadura está cubierto por una película pesada de sulfuro negro, mientras que la superficie de la picadura es de metal brillante y solamente tiene una delgada película de color gris a negro que la cubre. Además, otro patrón de corrosión es la erosión-corrosión, que tiene un patrón característico de estrías con bordes afilados. La superficie aparece limpia, sin subproductos visibles. El patrón de corrosión del metal es indicativo del flujo de fluidos en el interior del sistema, ya que un mayor contacto con las superficies permite que tenga lugar una mayor cantidad de corrosión. Por lo tanto, los patrones de corrosión proporcionan información acerca del procedimiento de corrosión que se produce. Asimismo, cuanto más compleja sea la corrosión, es decir, en complejidad creciente de la uniformidad a la picadura a la erosión-corrosión, menor es el valor de TAN que desencadena el comportamiento.

La información proporcionada por los patrones de corrosión indica si el ácido nafténico es el agente de corrosión, o en su lugar, si el procedimiento de corrosión se produce como resultado de un ataque por azufre. La mayoría del crudo contiene sulfuro de hidrógeno y, por tanto, forma fácilmente películas de sulfuro de hierro sobre el acero al carbono. En todos los casos que se han observado en el laboratorio o en el campo, las superficies metálicas han quedado cubiertas con una película de algún tipo. En presencia de sulfuro de hidrógeno, la película formada es invariablemente sulfuro de hierro, aunque en los pocos casos en que se han realizado ensayos sin presencia de azufre, el metal está cubierto con óxido de hierro, ya que siempre hay suficiente agua u oxígeno presente para producir una película delgada sobre los recortes metálicos. Los ensayos utilizados para determinar el grado de corrosión también pueden servir como indicadores del tipo de corrosión que se produce en el interior de una determinada unidad de tratamiento de hidrocarburo. Los recortes metálicos pueden introducirse en el sistema. A medida que se corroen, pierden material. Esta pérdida de peso se registra en unidades de mg/cm². Posteriormente, la tasa de corrosión se puede determinar a partir de las mediciones de pérdida de peso. A continuación se calcula el cociente entre la tasa de corrosión y el producto de corrosión (mpy/mg/cm²). Se trata de un indicador adicional del tipo de procedimiento de corrosión que tiene lugar, si este cociente es inferior a 10, se ha descubierto que hay poca o ninguna contribución del ácido nafténico al procedimiento de corrosión. Sin embargo, si el cociente es mayor de 10, entonces el ácido nafténico es un contribuyente significativo al procedimiento de corrosión. Distinguir entre ataque por formación de sulfuro y corrosión causada por ácido nafténico es importante, ya que se requieren soluciones diferentes dependiendo del agente de corrosión. Habitualmente, el retraso de la corrosión causada por los compuestos de azufre a temperaturas elevadas se realiza mediante el aumento de la cantidad de cromo en la aleación que se utiliza en la unidad de tratamiento de hidrocarburo. Se puede emplear una gama de aleaciones, del 1,25 % Cr al 12 % Cr, o quizás incluso mayor. Desafortunadamente, esta muestra poca o ninguna resistencia al ácido nafténico. Para compensar los efectos de la corrosión por azufre y ácido nafténico, se debe utilizar un acero inoxidable austenítico que contiene al menos un 2,5 % de molibdeno. Se sabe que el problema de corrosión se agrava a las temperaturas elevadas necesarias para refinar y craquear el petróleo y por la del petróleo, que está causada principalmente por niveles elevados del ácido nafténico natural en el crudo. Los ácidos nafténicos son corrosivos entre el intervalo de aproximadamente 175 grados C to 420 grados C. A temperaturas más elevadas, los ácidos nafténicos están en la fase de vapor y a temperaturas más bajas, la tasa de corrosión no es importante. La corrosividad de los ácidos nafténicos parece ser excepcionalmente grave en presencia de compuestos de azufre, 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 tan bajas como 232 grados C (450 grados F). La generación catalítica de sulfuro de hidrógeno por la descomposición térmica de mercaptanos se ha identificado como una causa de la corrosión por sulfuro.

El azufre del crudo, que produce sulfuro de hidrógeno a temperaturas más altas, también agrava el problema. El intervalo de temperatura de principal interés para este tipo de corrosión es el intervalo de aproximadamente 175 grados C to aproximadamente 400 grados C, especialmente de aproximadamente 205 grados C a aproximadamente 400 grados C.

Los diferentes enfoques para controlar la corrosión por ácido nafténico han incluido la neutralización y/o la eliminación de los ácidos nafténicos del crudo a procesar; combinación de petróleos con bajos números de ácido con petróleos corrosivos de alto número de ácido para reducir el número de neutralización global; y el uso de aleaciones resistentes

a la corrosión relativamente caras en la construcción de conducciones y el equipo asociado. Estos intentos suelen ser generalmente inconvenientes porque requieren un procesamiento adicional y/o agregar costes sustanciales al tratamiento del petróleo crudo. Como alternativa, están comercialmente disponibles diversos inhibidores de corrosión basados en amina y amida, pero estos son generalmente ineficaces en el ambiente de temperaturas elevadas de la corrosión por ácido nafténico. La corrosión por ácido nafténico se distingue fácilmente de los problemas convencionales de incrustaciones como la coquefacción y deposición de polímero que puede aparecer durante el craqueo de etileno y otras reacciones de procesamiento de hidrocarburos que utilizan materias primas a base de petróleo. La corrosión por ácido nafténico produce un ranurado característico del metal en contacto con la corriente corrosiva. Por el contrario, los depósitos de coque tienen generalmente efectos corrosivos debido a la carburización, erosión y empolvado del metal.

Puesto que estos enfoques no han sido totalmente satisfactorios, el enfoque aceptado en la industria es construir la unidad de destilación, o las piezas expuestas a la corrosión por ácido nafténico/azufre, con metales resistentes tales como el acero inoxidable de alta calidad o aleaciones que contienen cantidades más altas de cromo y molibdeno. La instalación de aleaciones resistentes a la corrosión requiere capital, y aleaciones tales como aceros inoxidables 304 y 316 tienen varias veces el coste del acero al carbono. Sin embargo, en unidades no construidas de esta forma, es necesario proporcionar un tratamiento de inhibición contra este tipo de corrosión. Los inhibidores de la corrosión de la técnica anterior para entornos de ácido nafténico incluyen inhibidores de la corrosión mediante formación de películas basadas en nitrógeno. Sin embargo, estos inhibidores de la corrosión son relativamente ineficaces en el ambiente de alta temperatura del petróleo que contiene ácido nafténico.

Aunque se conocen varios inhibidores de la corrosión en varias técnicas, la eficacia y utilidad de cualquier inhibidor de corrosión depende de las circunstancias particulares en las que se aplica. De esta manera, la eficacia o utilidad en una serie de circunstancias no suele implicar lo mismo para otra serie de circunstancias. Como resultado, se han desarrollado un gran número de inhibidores de la corrosión y están en uso para su aplicación a diversos sistemas dependiendo del medio tratado, el tipo de superficie que es susceptible a la corrosión, el tipo de corrosión encontrado, y las condiciones en las que el medio está expuesto. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3.909.447 describe algunos inhibidores de la corrosión como de utilidad contra la corrosión es sistemas acuosos oxigenados a temperaturas relativamente bajas tales como redes de inyección de agua, torres de refrigeración, lodos de perforación, sistemas de perforación con aire y radiadores para automóviles. Dicha patente también resalta que muchos inhibidores de la corrosión capaces de comportarse correctamente en sistemas no acuosos y/o sistemas no oxigenados se comportan mal en sistemas acuosos y/u oxigenados. Lo contrario también es cierto. El mero hecho de que un inhibidor haya mostrado eficacia en un sistema acuoso oxigenado no sugiere que muestre eficacia en un hidrocarburo. Además, el mero hecho de que un inhibidor haya sido eficaz a temperaturas relativamente bajas no indica que sea eficaz a temperaturas elevadas. De hecho, es habitual que los inhibidores que son muy eficaces a temperaturas relativamente bajas se vuelvan ineficaces a temperaturas tales como 175 grados C a 400 grados C que se encuentran en el refino de petróleo. A dichas temperaturas, la corrosión es notablemente inconveniente y difícil de resolver. De esta manera, la patente de Estados Unidos n.º 3.909.447 no incluye enseñanzas ni sugerencias que sean eficaces en sistemas no acuosos tales como hidrocarburos fluidos, especialmente en hidrocarburos fluidos calientes. En la patente de Estados Unidos n.º 3.909.447 tampoco hay ninguna indicación de que los compuestos divulgados en dicho documento sean eficaces contra la corrosión por ácido nafténico en dichas condiciones.

Los sistemas de destilación a presión atmosférica y al vacío están sujetos a la corrosión por ácido nafténico cuando se procesan determinados petróleos crudos. Los tratamientos actualmente utilizados son térmicamente reactivos a las temperaturas de uso. En el caso de los inhibidores a base de fósforo, se cree que esto conduce a una película superficial de fosfato metálico. La película es más resistente a la corrosión por ácido nafténico que el acero de base. Estos inhibidores son relativamente volátiles y muestran intervalos de destilación bastante estrechos. Se alimentan a 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. De esta manera, la volatilidad y la protección ofrecida no son predecibles.

El problema ocasionado por la corrosión por ácido nafténico en refinerías y las soluciones de la técnica anterior a dicho problema se ha descrito ampliamente en la bibliografía, de la que se indica en lo sucesivo una muestra:

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

La patente de Estados Unidos n.º 4.024.049 de Shell y col divulga compuestos sustancialmente como se describe y se reivindica en el presente documento para su uso como antiincrustantes para refinería. Aunque eficaces como material antiincrustaciones, los materiales de ese tipo no se han utilizado hasta el momento como inhibidores de la corrosión en la forma definida en el presente documento. Aunque dicha referencia enseña la adición de ésteres de tiofosfato tales como los utilizados en la invención sujeto a la corriente de entrada, debido a la naturaleza no volátil de los materiales éster, no se destilan al interior de la columna para proteger la columna, la bomba de las conducciones, u otras etapas del procedimiento. El inventor ha descubierto que inyectando los ésteres de tiofosfato tal como se enseña en el presente documento, se obtiene una actividad sorprendente para prevenir la aparición de la corrosión por ácido nafténico en columnas de destilación, la bomba de las conducciones, y equipo asociado.

La patente de Estados Unidos n.º 4.105.540 de Weinland describe compuestos que contienen fósforo como aditivos antiincrustaciones en hornos de craqueo de etileno. Los compuestos que contienen fósforo son compuestos de monoéster y diéster de fosfato y fosfito que tienen al menos un resto hidrógeno complejo con una amina.

5 La patente de Estados Unidos n.º 4.443.609 divulga determinados ácidos tetrahidrotiazolofosfónicos, y ésteres, que son útiles como inhibidores de la corrosión por ácidos. Dichos inhibidores se pueden preparar haciendo reaccionar determinados 2,5-dihidrotiazoles con un fosfito de dialquilo. Aunque estos ácidos o ésteres tetrahidrotiazolofosfónicos tienen buenas propiedades de corrosión e inhibición, tienden a descomponerse en aplicaciones de alta temperatura, por lo que es posible la emisión de sustancias perjudiciales y tóxicas.

10 También se sabe que los compuestos que contienen fósforo afectan negativamente el funcionamiento de diferentes catalizadores utilizados para tratar el petróleo crudo, por ejemplo, en hidrotratadores de lecho fijo y unidades de hidrocrackeo. Los procesadores de petróleo crudo frecuentemente se enfrentan a un dilema, ya que, si no se usa el estabilizante de fosfito, entonces el hierro tiende a acumularse en el hidrocarburo hasta de 10 a 20 ppm y afecta negativamente al catalizador. Aunque se comercializan inhibidores que no contienen fósforo, suelen ser menos eficaces, en general, que los compuestos que contienen fósforo.

15 La patente de Estados Unidos n.º 4.542.253 de Kaplan y col., describe un procedimiento mejorado para reducir las incrustaciones y la corrosión de hornos de agrietamiento de etileno usando corrientes de alimentación que incluyen al menos 10 ppm de un compuesto de éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito soluble en agua, en el que la amina tiene un coeficiente de reparto superior a 1,0 (solubilidad igual en disolventes tanto acuosos como de hidrocarburo).

20 La patente de Estados Unidos n.º 4.842.716 de Kaplan y col. describe un procedimiento mejorado para reducir las incrustaciones y la corrosión a al menos 10 ppm de una combinación de un compuesto antiincrustante de fósforo y un inhibidor de la formación de películas. El compuesto de fósforo es un compuesto de éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito. El inhibidor de la formación de películas es un compuesto de imidazolina. La patente de Estados Unidos n.º 4.941.994 de Zetmeisl y col divulga un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico que comprende un fosfito de dialquilo o trialquilo junto con una tiazolina opcional.

25 Un avance significativo en los inhibidores de la corrosión que contienen fósforo se notifica en la patente de Estados Unidos n.º 4.941.994, en la que el presente inventor se identifica como coinventor. En dicho documento se divulga que la corrosión de metales en hidrocarburos líquidos ácidos calientes se inhibe mediante la presencia de una cantidad inhibidora de la corrosión de un fosfito de dialquilo y/o trialquilo con una tiazolina opcional.

30 Aunque el procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos n.º 4.941.994 proporciona mejoras significativas sobre las técnicas de la técnica anterior, sin embargo, existe siempre el deseo de mejorar la capacidad de los inhibidores de la corrosión a la vez que se reduce la cantidad de compuestos que contienen fósforo que pueden afectar negativamente el funcionamiento de los diferentes catalizadores utilizados para tratar el petróleo crudo, así como se desea que dichos inhibidores se puedan producir a partir de materiales de partida más baratos o más disponibles.

35 Otro enfoque de la prevención de la corrosión por ácido nafténico es el uso de un agente químico que forma una barrera entre el crudo y el equipamiento de la unidad de procesamiento de hidrocarburos. Esta barrera o película evita que los agentes corrosivos alcancen la superficie metálica, y es generalmente un material hidrófobo. Gustavsen y col. NACE Corrosion 89 meeting, artículo n.º 449, 17-21 de abril de 1989, detalla los requisitos de un buen agente de formación de película. La patente de Estados Unidos n.º 5.252.254 divulga uno de estos agentes formadores de película, fenol alquil sustituido sulfonado, y eficaz contra la corrosión por ácido nafténico.

40 La patente de Estados Unidos n.º 5.182.013 concedida a Petersen y col. el 26 de enero de 1993 describe otro procedimiento para inhibir la corrosión por ácido nafténico de crudo del petróleo bruto, que comprende introducir en el petróleo una cantidad eficaz de un polisulfuro orgánico. Este es otro ejemplo de una especie de sulfuro que inhibe la corrosión. La sulfuración como fuente de corrosión se ha detallado anteriormente. Aunque el procedimiento no se entiende bien, se ha determinado que, aunque el azufre puede ser un agente anticorrosión eficaz en pequeñas cantidades, a concentraciones suficientemente altas, se convierte en un agente de corrosión.

45 El fósforo puede formar una barrera eficaz contra la corrosión sin azufre, pero la adición de agentes sufurizantes a la corriente de procesamiento que contiene fósforo produce una película compuesta de tanto de sulfuros como de fosfatos. Esto da como resultado un comportamiento mejorado, así como una disminución en los requisitos de fósforo. La presente invención se refiere a la adición deliberada de agentes sufurizantes a la corriente de procesamiento cuando se utilizan materiales basados en fósforo para controlar la corrosión para acentuar esta interacción.

50 La patente n.º 5.314.643 de Edmondson et al., describe un procedimiento para la inhibición de la corrosión causada por ácido nafténico y compuestos de azufre durante el procesamiento a temperatura elevada de petróleo crudo mediante el uso de un inhibidor de corrosión que consta de una combinación de trialquilfosfato y un fosfonato-fenatosulfuro de metal alcalinotérreo, que funciona eficazmente como inhibidor de las superficies metálicas internas del equipo utilizado en operaciones de refinado de petróleo crudo.

55 Los polisulfuros orgánicos (Babaian-Kibala, patente de Estados Unidos n.º 5.552.085), fosfitos orgánicos (Zetlmeisl, patente de Estados Unidos n.º 4.941.994), y los ésteres de fosfato/fosfito (Babaian-Kibala, patente de Estados Unidos n.º 5.630.964), se han reivindicado como eficaces en la fase rica en hidrocarburos contra la corrosión por ácido

nafténico. Sin embargo, su elevada solubilidad en aceite incluye el riesgo de una contaminación en la corriente lateral de destilado por el fósforo.

5 El ácido fosfórico se ha utilizado 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 (Coslett, patente británica 8.667, patente de Estados Unidos números 3.132.975, 3.460.989 y 1.872.091). El uso de ácido fosfórico a temperaturas elevadas en entornos no acuosos (petróleo) se ha notificado también con el fin de mitigación de incrustaciones (patente de Estados Unidos n.º 3.145.886).

10 El documento US 2007/0119747 A1 de Bradley y col, Baker Hughes Inc. describe una composición y procedimiento para inhibir la corrosión causada por el ácido nafténico en fluidos que incluye el uso de una combinación de un compuesto de tiofósforo y un compuesto secuestrante de sulfuro de hidrógeno, que es un compuesto de imina no ácida.

15 El documento WO 2003/093399 de Eaton divulga un procedimiento para reducir la corrosión por ácido nafténico en una corriente de hidrocarburos que contiene un ácido nafténico, en el que la corriente de hidrocarburos se trata con un agente de tratamiento que comprende al menos un complejo sobrebásico de una sal metálica y un agente complejante de ácido orgánico, en el que un producto de la reacción entre pentasulfuro fosforoso y poliolefinas, tal como poliisobutileno, se utiliza como el agente de complejación de ácido orgánico para preparar el agente de tratamiento.

El documento US 2.316.078 A de Loane y col divulga un producto de reacción que contiene azufre de la reacción de una olefina (poliisobutileno (PIB)) con pentasulfuro fosforoso (P_2S_5) en ausencia de azufre.

20 El documento EP 0271998 de Betz Europ Inc. divulga ácido polialqueniltiofosfónico para reducir la corrosión, que es un producto de la reacción una olefina (poliisobutileno (PIB)) con pentasulfuro fosforoso (P_2S_5) en una sola etapa de calentamiento y en presencia de azufre, y el producto de reacción resultante se trata con vapor, seguido de secado con nitrógeno.

25 Sigue existiendo una necesidad continuada de desarrollar opciones adicionales para mitigar la corrosividad de crudos ácidos a un coste menor. Esto es especialmente ciertos en momentos de bajos márgenes de refinado y una disponibilidad elevada de crudos corrosivos de fuentes tales como Europa, China, o África, e India. La presente invención se dirige a esta necesidad.

Objetos y ventajas de la presente invención

De acuerdo con ello, se describen a continuación los ejemplos y ventajas de la presente invención.

30 De acuerdo con ello, la presente invención divulga una composición novedosa de aditivo químico de acuerdo con la reivindicación 1 que proporcionará un inhibidor muy eficaz para inhibir la corrosión por ácido nafténico, así como la inhibición por corrosión debida a azufre, que es muy estable incluso a altas temperaturas, que tiene un valor de ácido muy bajo.

La presente invención también divulga un procedimiento para inhibir la corrosión por ácido nafténico en las superficies metálicas de cualquier unidad de procesamiento de hidrocarburos de acuerdo con la reivindicación 9.

Sumario de la invención

35 La presente invención se refiere al campo del procesamiento de hidrocarburos que producen corrosión en las superficies metálicas de las unidades de procesamiento. La presente memoria descriptiva resuelve el problema de la corrosión por ácido nafténico y corrosión por azufre a alta temperatura, y proporciona una solución para inhibir estos tipos de corrosión. La composición del aditivo químico está formada por una mezcla obtenida de acuerdo con la reivindicación 1, incluida la mezcla del compuesto A, que se obtiene haciendo reaccionar un poliisobutileno (HRPIB) muy reactivo con pentasulfuro fosforoso en presencia de una cantidad catalítica de azufre en polvo con el compuesto C de Fórmula 2 que se obtiene haciendo reaccionar el compuesto B con óxido de etileno, en el que cada una de estas dos mezclas proporciona independientemente una elevada eficiencia de inhibición de la corrosión en caso de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico y la inhibición de la corrosión por azufre a temperaturas elevadas. La invención es de utilizad en todas las unidades de procesamiento de hidrocarburos, tales como, refinerías, columnas de destilación y otras industrias petroquímicas.

Descripción de la invención

50 El inventor de la presente invención ha descubierto sorprendentemente que una combinación de compuesto de organosulfuro fosforoso y otros compuestos de fósforo tales como, compuesto de ácido tiofosforoso, esto es, tiofosfito y/o ésteres de tiosfosfito, es muy eficaz funcionando para controlar la corrosión por ácido nafténico, proporcionando un efecto sinérgico de la combinación de compuestos de fósforo. El compuesto de organosulfuro fosforoso (A) se fabrica a partir de la reacción entre el poliisobutileno con pentasulfuro fosforoso, en presencia de azufre en polvo. El compuesto químico (B), esto es, el compuesto de ácido tiofosforoso se fabrica mediante reacción de un alcohol con pentasulfuro fosforoso. El compuesto químico (C) se fabrica mediante reacción entre el compuesto químico (B) con

óxidos cíclicos, tales como óxido de etileno.

La cantidad más eficaz del inhibidor de la corrosión a utilizar de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de las condiciones de funcionamiento locales y el hidrocarburo concreto que se está procesando. De esta manera, la temperatura y otras características del sistema de corrosión ácida pueden afectar la cantidad de inhibidor o mezcla de inhibidores a utilizar. En general, cuando las temperaturas de funcionamiento y/o las concentraciones de ácido son más elevadas, se requerirá una cantidad proporcionalmente mayor del inhibidor de la corrosión. Se ha descubierto que la concentración de los inhibidores de la corrosión o de la mezcla de inhibidores añadida al petróleo crudo puede estar comprendida entre aproximadamente 1 ppm a 5000 ppm. También se ha descubierto que se prefiere añadir los inhibidores en una tasa de dosis inicial relativamente elevada de 2000-3000 ppm y mantener este nivel durante un periodo de tiempo relativamente corto hasta que la presencia del inhibidor induzca la acumulación de un recubrimiento protector de la corrosión sobre las superficies metálicas.

Una vez que ha creado la superficie protectora, la tasa de dosis necesaria para mantener la protección se puede reducir a un intervalo de funcionamiento normal de aproximadamente 100-1500 ppm sin sacrificio considerable de protección.

El inventor de la presente invención ha llevado a cabo una amplia experimentación para comprobar la eficacia de los inhibidores de la corrosión en el caso de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, mediante experimentar con combinaciones de inhibidor - compuestos A, B, y C, con diferentes proporciones de compuesto aditivo (A), esto es, poliiisobutileno más pentasulfuro fosforoso más azufre en polvo y cualquiera del compuesto (B) y (C). También se realizaron experimentos usando el compuesto (A) en solitario y el compuesto (B) en solitario y el compuesto (C) solitario, por separado. Los procedimientos utilizados y los resultados de todos estos experimentos se presentan en los Ejemplos 1 a 6 y en las Tablas 1 a 5.

El compuesto de reacción (A) se obtiene por reacciones de olefinas con P_2S_5 (pentasulfuro fosforoso) en presencia de azufre en polvo. Las olefinas son poliiisobutileno (HRPIB) muy reactivo, tal como HRPIB que contiene más de un 70 % de dobles enlaces vinilideno.

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

Procedimiento de síntesis del compuesto aditivo A

Se describe a continuación la realización más preferida de la presente invención:

Una cantidad pesada de HRPIB (poliiisobutileno muy reactivo), pentasulfuro fosforoso y azufre en polvo se introducen en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas limpio, provisto de entrada de nitrógeno, agitador y termómetro, formando de esta manera una mezcla de reacción.

Esta mezcla de reacción se agitó y se calentó a una temperatura de 160 °C bajo purga con nitrógeno gas. A esta temperatura de 160 °C, la reacción lleva al desprendimiento de sulfuro de hidrógeno gas (H_2S). La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene ahora a entre 160 °C y 180 °C, durante un periodo de 1 hora a 2 horas. A continuación, la temperatura de la mezcla se eleva hasta 220 °C. La mezcla de reacción se mantiene después a esta temperatura de 220 °C durante 6 horas.

La masa de reacción resultante se enfría a una temperatura de 100 °C, cuando el nitrógeno gas se purga al interior de la masa de reacción resultante, para desalojar el sulfuro de hidrógeno presente en su interior. El compuesto de poliiisobutilensulfuro fosforoso resultante, que es el compuesto aditivo A de la presente invención, se utiliza como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas. Este compuesto se utiliza puro o diluido en un disolvente adecuado tal como xileno, tolueno, y disolvente aromático como cualquier otro disolvente adecuado para lograr la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas.

Procedimiento de síntesis del compuesto aditivo B

La presente memoria descriptiva no está especialmente preocupada por la forma para preparar el tiofosfato y el éster de tiofosfita. Los compuestos de éster de tiofosfato se preparan fácilmente como el producto de la reacción, por ejemplo, de pentasulfuro fosforoso (P_2S_5) y un alcohol y/o tio en un disolvente adecuado.

Se introduce N-octanol en un matraz de cuatro bocas limpio, provisto de agitador, entrada de nitrógeno gas y condensador. La cantidad adecuada de pentasulfuro fosforoso se añade al matraz por partes. La relación molar entre el N-octanol y el P_2S_5 está comprendida entre 2:1 y 4:1. Tras aumentar la temperatura de 85 °C a 135 °C, parece desprenderse H_2S gas. Después de una hora, la mezcla de reacción se calentó de 115 °C a 165 °C y el matraz se mantuvo a dicha temperatura durante de 1 hora a 3 horas. La muestra se enfrió y se filtró a través de un filtro de, normalmente, 5 micrómetros. A continuación, la mezcla filtrada se calentó de 65 °C a 115 °C. El nitrógeno gas se purga ahora durante 3 a 7 horas. El compuesto resultante es el compuesto aditivo B2. El compuesto aditivo B2 se somete a ensayo para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. El compuesto aditivo (A + B2) también se somete a ensayo para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. El

procedimiento de síntesis del compuesto aditivo B2 se explica en el Ejemplo 3.

Procedimiento de síntesis del compuesto aditivo C

El compuesto aditivo B2 se transfirió al autoclave y se añadió óxido de etileno de 15 °C a 50 °C hasta que la presión en el autoclave permaneció constante, indicando que la mezcla de reacción ha dejado de absorber óxido de etileno. El valor de ácido del producto final es de 25 mg / KOH. Tras la adición de óxido de etileno, la mezcla de reacción se mantiene de 35 °C a 85 °C durante 3 a 7 horas. El nitrógeno gas se purga ahora durante 3 a 7 horas más. La muestra resultante, esto es, el compuesto aditivo 2, se filtró y se sometió a ensayo para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. La eficacia de la combinación de compuesto aditivo (A + C2) también se sometió a ensayo. El procedimiento de síntesis del compuesto aditivo C2 se ilustra en el Ejemplo 4.

La presente descripción describe 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 contengan ácido nafténico. Esto se explica detalladamente en su forma más sencilla cuando se llevan a cabo las siguientes etapas del procedimiento, cuando se utilizan para procesar el petróleo crudo en unidades de procesamiento tales como una unidad de destilación. Se pueden utilizar etapas similares en diferentes unidades de procesamiento tales como, la bomba de las conducciones, intercambiadores de calor y otras unidades de procesamiento.

Estas etapas del procedimiento se explican a continuación:

- a) calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico para vaporizar una parte del hidrocarburo;
- b) dejar que los vapores de hidrocarburo asciendan en una columna de la destilación;
- c) condensar una parte de los vapores de hidrocarburos que pasan por la columna de destilación para producir un destilado;
- d) añadir al destilado, de 5 a 2000 ppm de una combinación de compuesto aditivo (A) + (C) de compuesto aditivo de la presente invención [(o una combinación comparativa de (A) + (B))];
- e) dejar que el destilado que contiene la combinación de compuestos aditivos (A) + (C) de la invención [o una combinación comparativa de (A) + (B)] entre en contacto prácticamente con la totalidad de las superficies metálicas de la unidad de destilación para formar una película protectora sobre dicha superficie, mediante lo cual dicha superficie queda inhibida contra la corrosión.

Es ventajoso tratar la columna de destilación, las bandejas, la bomba de las conducciones y equipo relacionado para evitar la corrosión por ácido nafténico, cuando los vapores condensados procedentes de los hidrocarburos fluidos destilados entran en contacto con el equipo metálico a temperaturas mayores de 200 °C, y preferentemente mayores de 400 °C. La combinación de compuesto aditivo (A) + (C) de acuerdo con la invención, o la combinación de compuesto aditivo (A) + (B) comparativa se añade por lo general al destilado condensado, y el destilado condensado se deja entrar en contacto con las superficies metálicas de la columna de destilación, relleno, bandejas, bombas de las conducciones y equipo relacionado a medida que el condensado destilado desciende por la columna en dirección al recipiente de destilación. El destilado también puede recogerse como producto. Los inhibidores de la corrosión permanecen en el producto recogido resultante.

En la práctica comercial, los aditivos descritos se pueden añadir a un retorno de destilado para controlar la corrosión en una bandeja de extracción mientras que se puede añadir una segunda inyección a un retorno de petróleo pulverizado inmediatamente por debajo de las bandejas de extracción para proteger el relleno de la torre y las bandejas que se encuentran late por debajo de las bandejas de extracción de destilado. No es tan importante el punto donde se añade al aditivo descrito, siempre que se añada a un destilado que posteriormente se devuelve al recipiente de destilación, o en contacto con las superficies metálicas interiores de la columna de destilación, bandejas, bomba de las conducciones y equipos relacionados.

El procedimiento para fabricar y utilizar el compuesto de poliisobutilensulfuro fosforoso, esto es, el compuesto aditivo A de la presente invención para conseguir la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas se explica a continuación con la ayuda de los Ejemplos 1 y 5.

Discusión acerca del efecto técnico sinérgico sorprendente inesperado de muy alta eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico mediante el uso del compuesto aditivo de la presente invención.

El procedimiento de usar el compuesto aditivo descritos en el presente documento, esto es, los ésteres de tiosfato y derivados de los mismos, junto con el compuesto de poliisobutilensulfuro fosforoso de la presente invención, para conseguir la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas se explica a continuación con la ayuda de los ejemplos 1 a 6.

La discusión detallada proporcionada a continuación con respecto a los resultados presentados en la Tabla 1 a 5 para los experimentos descritos en los Ejemplos 1 a 6 explica la eficacia del compuesto aditivo descrito en el presente documento a temperaturas elevadas, inhibición de la corrosión por ácido nafténico o inhibición de la corrosión por azufre.

B2 (no de acuerdo con la invención) representa una forma del compuesto aditivo B obtenida mediante condiciones operativas especiales de síntesis.

C1, C2 representa diferentes formas del compuesto aditivo C obtenidas mediante condiciones operativas de síntesis diferentes.

En referencia a la Tabla 1, cuando la relación molar entre el HRPB y el pentasulfuro fosforoso era 1:1, se observó que, en el ensayo estático, a medida que la dosis eficaz del compuesto aditivo A de la presente invención aumentaba de 200 ppm a 400 ppm, la eficiencia de inhibición de la corrosión, calculada mediante la fórmula proporcionada en el Ejemplo 5, aumentó del 55,7529 % al 99,6783 %.

En referencia a la Tabla 2, se observó que, el compuesto C1 de la presente invención, cuando se utiliza de forma aislada, en dos dosificaciones totales independientes de 150 ppm y 180 ppm (en el que 50 % era dosis activa), la eficacia de inhibición de la corrosión aumentó respectivamente de más de 55 % a más del 76 %. Cuando el compuesto C1 se utilizó junto con el compuesto A en dos dosificaciones totales independientes de 300 ppm y 360 ppm (con proporción de A : C1 de 1: 1, y cuando cada una de las dosis de A y C1, era 50 % activa), la eficacia de inhibición de la corrosión aumentó de más de 90 % a más del 99 %.

En referencia a la Tabla 3, se observó que, el compuesto C2 de la presente invención, cuando se utiliza de forma aislada, en una dosificación total de 90 ppm (en el presente documento 50 % era dosis activa), la eficacia de inhibición de la corrosión fue superior al 60 %. Cuando el compuesto C2 se utilizó junto con el compuesto A en cinco dosificaciones totales independientes comprendidas entre 200 ppm y 400 ppm, (con proporción de A: C2 comprendida de 1,22: 1 a 3,44: 1 y cuando cada una de las dosis de A y C2 era 50 % activa), la **eficacia de inhibición de la corrosión estuvo comprendida entre más del 85 % y más del 98 %**.

En referencia a la Tabla 4, se observó que, el compuesto B2 (no de acuerdo con la invención), cuando se utiliza de forma aislada, en dos dosificaciones totales independientes de 90 ppm y 180 ppm (en el que 50 % era dosis activa), la eficacia de inhibición de la corrosión estuvo por encima del 49 % y por encima del 75 %, respectivamente. Cuando el compuesto B2 se utilizó junto con el compuesto A en una dosis total de 400 ppm (con proporción de A: B2 de 3,44: 1, y cuando cada una de las dosificaciones de A y B2 fue 50 % activa) **la eficacia de inhibición de la corrosión fue mayor del 85 %**.

En referencia a la Tabla 5, en el ensayo dinámico de corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas, se observó que, el compuesto A de la presente invención, cuando se utiliza de forma aislada, en dos dosificaciones totales independientes de 20 ppm y 50 ppm (en el que 50 % era dosis activa), la eficacia de inhibición de la corrosión estuvo por encima del 19 % y del 54 %, respectivamente. Cuando el compuesto C2 se utilizó junto con el Compuesto A, en tres dosificaciones totales independientes de 40 ppm, y 90 ppm, (con proporción de A: C2 comprendida de 1: 1 a 1,25 : 1 y cuando cada una de las dosificaciones de A y C2 fue 50 % activa), la eficacia de inhibición de la corrosión estuvo comprendida entre más del 77 % y más del 100 %.

Así, puede observarse de la discusión anterior que el compuesto aditivo que comprende el compuesto A y el compuesto C de la presente invención usado como inhibidor de la corrosión tiene los siguientes rasgos distintivos importantes, en comparación con la técnica anterior.

1) El inventor de la presente invención, después de una amplia experimentación, ha descubierto sorprendentemente que los compuestos aditivos usados por el inventor, esto es, el compuesto aditivo (A+C) es el ADITIVO POLIMÉRICO, que es muy eficaz para la inhibición de la corrosión a temperaturas elevadas.

La técnica anterior no enseña ni sugiere el uso de un aditivo polimérico en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico o inhibición de la corrosión por azufre o cualquier inhibición de corrosión, por lo general.

2) Otro rasgo distintivo del compuesto aditivo de la presente invención es que tiene mayor estabilidad térmica cuando se compara con los compuestos aditivos mostrados por la técnica anterior, debido a la naturaleza polimérica del compuesto aditivo de la presente invención. Debido a su elevada estabilidad térmica, el compuesto aditivo de la presente invención es muy eficaz en la inhibición de la corrosión nafténica a temperaturas elevadas o en la inhibición de la corrosión por azufre a temperaturas elevadas.

3) Otro rasgo distintivo más del compuesto aditivo de la presente invención es que, tiene una acidez muy baja en comparación con los compuestos aditivos de la técnica anterior, por ejemplo, los ésteres de fosfato de la técnica anterior tienen una acidez muy alta. Los ésteres de fosfato de la técnica anterior son conocidos por tener una tendencia a descomponerse, incluso a temperaturas más bajas, para formar ácidos fosfóricos, que se desplazan adicionalmente junto con la corriente de hidrocarburo y reaccionan con las superficies metálicas de los equipos tales como el relleno de una columna de destilación, para formar fosfato de hierro sólido. Estos sólidos colmatan los orificios de los equipos y, de esta forma, conducen a la producción de incrustaciones en una columna de destilación.

El compuesto aditivo de la presente invención no tiene este inconveniente.

4) Los rasgos distintivos entre la patente de los Estados Unidos n.º 5552085 y la presente invención se describen a continuación. En referencia a los resultados de los ejemplos proporcionados en la Tabla 1 (ejemplos 5 y 6) de la patente de los Estados Unidos n.º 5552085, y comparando los resultados de NTPE y NNTPE, se observa que no hay efecto de neutralización a una dosificación de 500 ppm y TAN de 4,5 mg/KOH, ya que las tasas de corrosión son las mismas. Además, comparando los resultados del ejemplo 3 y 4, dados en la misma Tabla 1, se observa que la tasa de inhibición de la corrosión disminuye cuando se utilizan compuestos de ácido tiofosfórico neutralizados o tratados. Estos datos desaconsejan el uso de compuestos de ácido tiofosfórico para neutralización

o tratamiento, cuando se utilizan para la inhibición de la corrosión. La presente invención enseña que hacer reaccionar un compuesto de ácido tiosulfúrico con óxido de etileno y utilizar el compuesto tratado para inhibir la corrosión, mejora la eficacia de inhibición de la corrosión, cuando se utiliza en solitario o junto con el compuesto A.

Ejemplo 1

5 Síntesis del compuesto de organosulfuro fosforoso polimérico - Compuesto aditivo A

Las cantidades pesadas de 68,16 g de HRPIB (poliisobutileno muy reactivo con un peso molecular de 950, aproximadamente) comercialmente disponible, 30,31 g de pentasulfuro fosforoso y 1,51 g de azufre en polvo se introdujeron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas limpio, provisto de entrada de N₂, agitador y termómetro, formando de esta manera una mezcla de reacción. Esto proporciona una relación molar 1:1 de pentasulfuro fosforoso a olefina.

La mezcla de reacción se agitó y se calentó una temperatura de 160 °C bajo purga con nitrógeno gas. La purga con N₂ gas condujo a la eliminación del sulfuro de hidrógeno gas, que se había generado durante la reacción. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 160 °C y 180 °C, durante un periodo de 1 hora a 2 horas. A continuación, la temperatura de la mezcla se aumentó hasta 220 °C, y la mezcla se mantuvo a dicha temperatura durante 6 a 10 horas.

La masa de reacción resultante se enfrió a continuación a 100 °C cuando se purgó en su interior nitrógeno gas, para extraer el sulfuro de hidrógeno gas presente en su interior. El compuesto de poliisobutilensulfuro fosforoso se utilizó como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas, así como, inhibidor de la corrosión por azufre. Este compuesto se utilizó puro o diluido en un disolvente adecuado tal como xileno, tolueno, y disolvente aromático así como cualquier otro disolvente adecuado para lograr la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, así como la corrosión por azufre, a temperaturas elevadas.

La síntesis anteriormente mencionada se llevó a cabo para diferentes relaciones molares de HRPIB y pentasulfuro fosforoso. Se llevó a cabo una síntesis análoga usando poliisobutileno normal en lugar de HRPIB.

El compuesto de poliisobutilensulfuro fosforoso se analizó para determinar su eficiencia de inhibición de la corrosión por ácido nafténico. El procedimiento de ensayo se presenta en el Ejemplo 5. Los resultados se presentan en la Tabla 1 en los Números de experimento 2, 3 y 4.

Ejemplo 2

Síntesis del compuesto aditivo C1 y ensayo de eficacia de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico del compuesto aditivo (A + C1) usando un procedimiento de ensayo estático

El matraz de cuatro bocas limpio se equipó con agitador, entrada de nitrógeno gas y condensador. Se introdujo en el matraz N-octanol con un peso de 400 g. El pentasulfuro fosforoso, con un peso de 187 g, se añadió a continuación al matraz por partes. A continuación, la temperatura del matraz se aumentó a 110 °C. Se observó desprendimiento de H₂S gas tras la adición del P₂S₅. Después de una hora, el matraz de reacción del matraz se calentó a 140 °C y el matraz se mantuvo a dicha temperatura durante una hora. El valor de ácido de la mezcla de reacción fue de aproximadamente 125 mg/KOH. La mezcla de reacción que es el compuesto B1 se transfirió a continuación al autoclave, y se añadió óxido de etileno hasta que la presión permaneció constante, indicando que la mezcla de reacción ha dejado de absorber óxido de etileno. El sistema se purgó a continuación con nitrógeno gas para eliminar el exceso de óxido de etileno. El valor de ácido del producto final fue de aproximadamente 25 mg/KOH. El compuesto resultante del ejemplo 2, que es el compuesto C1, se sometió a ensayo para determinar su eficiencia de corrosión por ácido nafténico. La eficacia de la combinación de compuesto (A + C1) también se sometió a ensayo. Todos estos resultados se presentan en la Tabla 2 en los Números de experimento 5, 6, 7 y 8.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

Síntesis del compuesto aditivo B2 y ensayo de eficacia de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico del compuesto aditivo (A + B2) usando un procedimiento de ensayo estático

El matraz de cuatro bocas limpio se equipó con agitador, entrada de nitrógeno gas y condensador. Se introdujo en el matraz N-octanol con un peso de 400 g. El pentasulfuro fosforoso, con un peso de 187 g, se añadió a continuación al matraz por partes. A continuación, la temperatura del matraz se aumentó a 110 °C. Se observó desprendimiento de H₂S gas tras la adición del P₂S₅. Después de una hora, el matraz de reacción del matraz se calentó a 140 °C y el matraz se mantuvo a dicha temperatura durante una hora. La muestra se enfrió y se filtró a través de un filtro de 5 micrómetros. La muestra se calentó a 90 °C. El nitrógeno gas se purgó durante 5 horas. La muestra resultante, que es el compuesto B2, se analizó para determinar su valor de ácido, que se encontró comprendido entre 110 y 130 mg /KOH. El compuesto B2 se sometió a ensayo para determinar su eficacia de corrosión por ácido nafténico. La eficacia de la combinación de compuesto (A + B2) también se sometió a ensayo. El procedimiento de ensayo se presenta en el Ejemplo 5. Los resultados se presentan en la Tabla 4 en los Números de experimento 15, 16 y 17.

Ejemplo 4

Síntesis del compuesto aditivo C2 y ensayo de eficacia de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico del compuesto aditivo (A + C2) usando un procedimiento de ensayo estático

5 Esta mezcla de reacción resultante del Ejemplo 3, esto es, Compuesto B2, se transfirió a continuación al autoclave, y se añadió óxido de etileno a 30 °C hasta que la presión permaneció constante, indicando que la mezcla de reacción ha dejado de absorber óxido de etileno. El valor de ácido del producto final fue de aproximadamente 25 mg/KOH. Tras la adición de óxido de etileno, la mezcla de reacción se mantuvo a 60 °C durante 5 horas. El nitrógeno gas se purgó a continuación durante 5 horas más. La muestra, esto es, compuesto C2, se filtró y se sometió a ensayo para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. La eficacia de la combinación de compuesto (A + C2) también se sometió a ensayo. El procedimiento de ensayo se presenta en el Ejemplo 5.
10 Los resultados se presentan en la Tabla 3 en los Números de experimento 9 a 14.

Ejemplo 5

Ensayo de corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas se explica (ensayo estático)

15 En este ejemplo, varias cantidades de una formulación al 50 % de la composición preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, y los compuestos preparados de acuerdo con los Ejemplos 2 a 4 se sometieron a ensayo para determinar su eficacia de inhibición de la corrosión sobre recortes de acero en aceite caliente que contiene ácido nafténico. Se usó un ensayo de pérdida de peso del recorte tras inmersión para evaluar los compuestos descritos para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a una temperatura de 290 °C. Se utilizaron diferentes dosificaciones de compuestos, como solución activa al 50 %, como se muestra en las Tablas 1 a 4.

20 Se llevó a cabo un ensayo estático sobre un recorte de acero sin utilizar ningún aditivo. Este ensayo proporcionó una lectura de la prueba en blanco.

El aparato de reacción consistió en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, de un litro, provisto de condensador de agua, tubo de purga de N₂, entrada para termómetro con termómetro y varilla agitadora. Se introdujeron en el matraz aproximadamente 600 g (aproximadamente 750 ml) de aceite hidrocarbonado de parafina (D - 130). La purga de N₂ se inició con un caudal de 100 cc / minuto y la temperatura se aumentó hasta 100 °C, dicha temperatura se mantuvo durante 30 minutos. Se añadió a la mezcla de reacción un compuesto del ejemplo 1 que comprende poliisobutileno y pentasulfuro fosforoso con azufre en polvo. La mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos a una temperatura de 100 °C. Tras retirar el agitador, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 290 °C. Se sumergió un recorte de acero al carbono CS 1010 previamente pesado para pérdida de peso con unas dimensiones de 76 mm por 13 mm por 1,6 mm. Tras mantener esta condición durante de 1 hora a 1,5 horas, se añadieron a la mezcla de reacción 31 g de ácido nafténico (calidad comercial con un valor de ácido de 230 mg /KOH). Se tomó una muestra de la reacción con un peso de un gramo para determinar el valor de ácido, que se encontró de aproximadamente 11,7 mg /KOH. Esta condición se mantuvo durante cuatro horas. Después de este procedimiento, se extrajo el recorte de metal, se lavó el exceso de aceite, se eliminó el exceso de producto de corrosión de la superficie de metal. A continuación, el recorte de metal se pesó, y la tasa de corrosión se calculó en milésimas por año.

35 Se utilizó un procedimiento similar para someter a ensayo la eficacia de la inhibición de la corrosión por ácido nafténico de otros compuestos. Los resultados se presentan en la Tabla 1 a 4.

Cálculo de la eficacia de inhibición de la corrosión.

40 Se indica a continuación el procedimiento utilizado para calcular la eficacia de inhibición de la corrosión. En este cálculo, la eficacia 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 del recorte en blanco (sin ningún aditivo).

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

La tasa de corrosión en MPY (milésimas por año [milímetros por año]) se calcula mediante la fórmula,

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

$$(\text{ mm/año} = \frac{87,6 \times \text{Pérdida de peso en mg}}{(\text{Densidad en g/cc}) \times (\text{Área en cm}^2) \times \text{Tiempo de ensayo en horas}})$$

45

Ejemplo 6

Ensayo dinámico de corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas:

5 El ensayo dinámico se llevó a cabo usando medios giratorios incluidos en el autoclave de temperatura controlada, y se llevó a cabo con recortes de acero pasivados. Se llevó a cabo un ensayo dinámico sobre un recorte de acero sin utilizar ningún aditivo o pasivación. Este ensayo proporcionó una lectura de la prueba en blanco.

Se usó un ensayo de pérdida de peso dinámico del recorte tras inmersión para evaluar los compuestos aditivos y (A + C2) para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a una temperatura de 290 °C en condición dinámica.

En el ensayo de corrosión dinámica se utilizaron los siguientes equipos y materiales de ensayo:

- 10 2. Autoclave a temperatura controlada
- 3. Recortes de acero al carbono CS 1010 previamente pesado para pérdida de peso con unas dimensiones de 76 mm por 13 mm por 1,6 mm.
- 4. Medio para hacer girar el recorte, para proporcionar una velocidad lineal mayor de 3 m/segundo.

Material:

- 15 1. Aceite hidrocarbonado de silicona (D -130 - Residuo destilado) al que se había añadido ácido nafténico para proporcionar un número de neutralización de ácido de aproximadamente 2 mg /KOH.
- 2. Nitrógeno gas en el espacio de vapor.

20 Dos recortes de acero al carbono previamente pesados para pérdida de peso se fijaron al medio de rotación del autoclave. El ensayo dinámico se realizó a 290 °C durante 4 horas. Después del ensayo, los recortes se extrajeron, se lavó el exceso de aceite, se eliminó el exceso de producto de corrosión de la superficie de los recortes. A continuación, los recortes se pesaron y la tasa de corrosión se determinó en milésimas por año. Los resultados de estos ensayos dinámicos se muestran en la Tabla 5. Las etapas detalladas del procedimiento de ensayo dinámico se proporcionan a continuación:

- 25 1. Introducir 400 g del aceite hidrocarbonado de parafina D - 130 (residuo destilado) en el autoclave.
- 2. Añadir la dosis deseada de compuestos aditivos descrita en el presente documento y mezclar bien.
- 3. Montar los recortes previamente pesados en el autoclave, y ajustar la temperatura a 120 °C
- 4. Iniciar el calentamiento y mantener la agitación a 500 rpm con purga continua de nitrógeno gas (burbujeo) y después de unos minutos aumentar adicionalmente la velocidad del agitador (rpm) hasta 1000 rpm.
- 30 5. Aumentar la temperatura de calentamiento a 160 °C, y detener la purga de nitrógeno gas.
- 6. Ahora, aumentar la temperatura a 290 °C y dejar el autoclave funcionar a una temperatura de 290 °C durante 2 horas (tiempo de pasivación).
- 7. Disminuir la temperatura a 100 °C.
- 8. Abrir el reactor y añadir el ácido nafténico para conseguir un valor de ácido de TAN 2,0 mg /KOH (el ácido nafténico es 3,35 g, con un valor de ácido de 237 mg/KOH).
- 35 9. Agitar la muestra y recoger de 2 a 3 ml de ácido nafténico para medición de TAN.
- 10. Cerrar el autoclave e iniciar el calentamiento aumentando la temperatura a 290 °C y agitar la mezcla a 1000 rpm, durante 4 horas.
- 11. Enfriar el reactor a 100 °C.
- 40 12. Extraer el recorte y limpiarlo, inicialmente con tolueno / hexano y finalmente con acetona.
- 13. Secar el recorte durante 5 minutos a 120 °C y mantenerlo en el desecador.
- 14. Pesarse el recorte
- 15. Calcular la inhibición de la corrosión por ácido nafténico.
- 16. Los resultados de los ensayos dinámicos se presentan en los Números de experimento los números 18 a 22 de la Tabla 5.

TABLA 1

Experimento n.º serie	Inhibidor	Dosificación en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión		Eficiencia de los inhibidores de la corrosión en %
				MPY	mm/a	
1	Solo blanco de metal (sin compuesto inhibidor)	-	89,5	447,95	73,5	-
2	50 % de Compuesto activo del Ejemplo 1, (poliisobutileno pentasulfuro fosforoso y azufre en polvo) y 50 % de disolvente	200	63,3	316,82	52,0	29,27

ES 2 614 763 T3

(continuación)

Experimento n.º serie	Inhibidor	Dosificación en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión		Eficiencia de los inhibidores de la corrosión en %
				MPY	mm/a	
3	Compuesto según el experimento n.º 2	300	39,6	198,20	32,5	55,75
4	Compuesto según el experimento n.º 2	400	15,2	76,08	12,5	83,02

TABLA 2

Experimento n.º serie	Dosificación de Compuesto (A) en ppm (50 % era activo)	Dosificación de Compuesto (C1) en ppm (50 % era activo)	Relación (A): (C1)	Dosificación total en ppm	Pérdida de peso en mg.	Tasa de corrosión		Eficiencia del inhibidor de la corrosión en %
						MPY	mm/a	
2	200	-	-	200	63,3	316,82	52,0	29,27
3	300	-	-	300	39,6	198,20	32,5	55,75
4	400	-	-	400	15,2	76,08	12,5	83,02
5	-	150	-	150	39,6	198,20	32,5	55,75
6	-	180	-	180	21,1	105,61	17,3	76,43
7	150	150	1:1	300	8,1	40,54	6,7	90,95
8	180	180	1:1	360	0,2	1,001	0,2	99,78

TABLA 3

Experimento n.º serie	Dosificación de Compuesto (A) en ppm (50 % era activo)	Dosificación de Compuesto (C2) en ppm (50 % era activo)	Relación (A): (C2)	Dosificación total en ppm	Pérdida de peso en mg.	Tasa de corrosión		Eficiencia del inhibidor de la corrosión en %
						MPY	mm/a	
2	200	-	-	200	63,3	316,82	52,0	29,27
3	300	-	-	300	39,6	198,20	32,5	55,75
4	400	-	-	400	15,2	76,08	12,5	83,02
9	-	90	-	90	35,0	175,18	28,7	60,89
10	310	90	3,44:1	400	1,3	6,51	1,1	98,55
11	180	120	1,5:1	300	10,1	50,55	8,3	88,72
12	110	90	1,22:1	200	13,2	66,07	10,8	85,25
13	230	120	1,92:1	350	6,4	32,03	5,3	92,85
14	280	120	2,33:1	400	2,6	13,01	2,1	97,10
23	-	150	-	150	24,1	120,63	19,8	73,07
24	-	180	-	180	10,0	50,05	8,2	88,83

TABLA 4 (no de acuerdo con la invención)

Experimento n.º serie	Dosificación de Compuesto (A) en ppm (50 % era activo)	Dosificación de Compuesto (B2) en ppm (50 % era activo)	Relación (A): (B2)	Dosificación total en ppm	Pérdida de peso en mg.	Tasa de corrosión		Eficiencia del inhibidor de la corrosión en %
						MPY	mm/a	
2	200	-	-	200	63,3	316,82	52,0	29,27
3	300	-	-	300	39,6	198,20	32,5	55,75
4	400	-	-	400	15,2	76,08	12,5	83,02
15	-	90	-	90	45	225,23	36,9	49,72
16	-	180	-	180	22	110,11	18,1	75,42
17	310	90	3,44:1	400	12,7	63,56	10,4	85,81

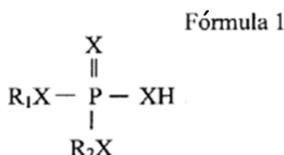
TABLA 5

Experimento n.º serie	Dosificación de Compuesto (A) en ppm (50 % era activo)	Dosificación de Compuesto (C2) en ppm (50 % era activo)	Relación (A): (C1)	Dosificación total en ppm	Pérdida de peso en mg.	Tasa de corrosión		Eficiencia del inhibidor de la corrosión en %
						MPY	mm/a	
23	blanco	nil	nil	nil	7,5	37,53	6,2	-
18	50	-	-	50	6,05	30,28	5,0	19,33
19	20	-	-	20	3,45	17,27	2,8	54,0
20	50	40	1,25:1	90	0	0	0,0	100,0
21	30	30	1:1	60	0,7	3,5	0,6	90,67
22	20	20	1:1	40	1,7	8,51	1,4	77,33

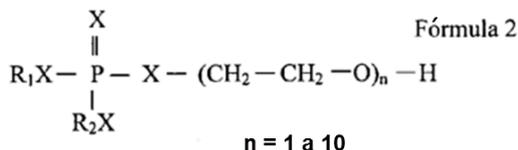
5 A la vista de los datos proporcionados en la descripción anterior de la presente solicitud, será evidente para una persona experta en la materia que la presente invención describe básicamente los siguientes puntos:

PUNTO 1

10 Un novedoso aditivo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico que comprende una mezcla química de una cantidad inhibidora de la corrosión de un compuesto olefinasulfuro fosforoso, el compuesto A, con una cantidad inhibidora de la corrosión de uno cualquiera de compuestos de sulfuro trifosforoso tales como el compuesto B y el compuesto C, en el que dicho compuesto A de olefinasulfuro fosforoso se produce haciendo reaccionar dicha olefina con pentasulfuro fosforoso en presencia de una cantidad catalítica de azufre, capaz de formar una mezcla de reacción, con una relación molar entre dicha olefina y dicho pentasulfuro fosforoso comprendida entre 1:0,05 y 1:1,5, siendo preferentemente 1:1; y en el que dicho compuesto B es un compuesto trifosforoso tal como un éster de ácido tiosforoso de la fórmula 1



- 5 en la que X es independientemente bien azufre o bien oxígeno y al menos una X es azufre y en la que R₁ y R₂ son hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 5 a 18 átomos de carbono e incluye mono-, di-, mezclas de los mismos; en el que dicho compuesto C de la fórmula 2 se obtiene haciendo reaccionar dicho compuesto B con un óxido seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, y en el que la fórmula 2 comprende el compuesto C resultante obtenido después de la reacción de dicho compuesto B con dicho óxido de etileno, e incluye mono-, di-, mezclas de los mismos;



PUNTO 2

- 10 Un aditivo novedoso como se describe en el punto 1, en el que dicha olefina es polliisobutileno, que puede ser bien muy reactivo o bien normal.

PUNTO 3

- 15 Un aditivo novedoso, como se describe en el punto 1 y 2, en el que dicho compuesto de olefinasulfuro fosforoso se consigue, mediante agitación y calentamiento de dicha mezcla de reacción del punto 1, a 160 °C bajo purga con nitrógeno gas, manteniendo dicha mezcla de reacción entre aproximadamente 160 °C y aproximadamente 180 °C durante un periodo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas, aumentando la temperatura de dicha mezcla de reacción a entre aproximadamente 185 °C y aproximadamente 250 °C, preferentemente de aproximadamente 190 °C a aproximadamente 230 °C, más preferentemente de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 225 °C, y manteniendo dicha mezcla de reacción a temperatura elevada durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas, preferentemente de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 10 horas, enfriando la masa de reacción a 100 °C y purgando nitrógeno gas en el interior del recipiente de reacción para expulsar el sulfuro de hidrógeno gas, dando como resultado de esta forma dicha composición.

PUNTO 4

- 25 Un aditivo novedoso de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores en el que dicha olefina tiene entre 10 y 1000 átomos de carbono.

PUNTO 5

- Un aditivo novedoso de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores en el que dicha olefina tiene un peso molecular de 200 a 10.000.

PUNTO 6

- 30 Un aditivo novedoso de acuerdo con uno cualquiera de los puntos anteriores en el que dicha olefina tiene un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 1300.

Punto 7

- 35 Un aditivo novedoso, como se describe en el punto 1, en el que la cantidad de dicha mezcla de dicho compuesto A y dicho compuesto B, que debería añadirse al crudo de petróleo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas, es de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 5000 ppm, preferentemente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 300 ppm.

PUNTO 8

Un aditivo novedoso, como se describe en el punto 7, en el que la relación de dicho compuesto A a dicho compuesto B, en peso, es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4: 1.

PUNTO 9

- 40 Un aditivo novedoso, como se describe en el punto 1, en el que la cantidad de dicha mezcla de dicho compuesto A y dicho compuesto C, que debería añadirse al crudo de petróleo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas, es de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 5000 ppm, preferentemente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 300 ppm.

PUNTO 10

Un aditivo novedoso, tal como se describe en el punto 9 en el que la relación de dicho compuesto A a dicho compuesto C, en peso, es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4: 1.

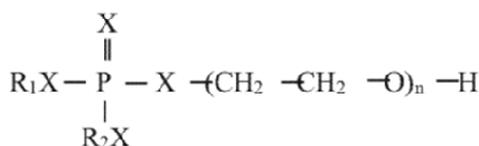
PUNTO 11

- 5 Un procedimiento para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico y/o la inhibición de la corrosión por azufre de superficies metálicas de cualquiera de las unidades de procesamiento de hidrocarburos, donde dichas unidades de procesamiento comprenden columnas de destilación, depuradores de gases, bandejas, bomba de las conducciones y equipos relacionados, usando una combinación de compuesto inhibidor tal como, cualquier mezcla de dos mezclas, tales como, una mezcla de dos compuestos A y B de los puntos 1, 2, 7 y 8, o una mezcla de dos compuestos A y C de los puntos 1, 2, 9 y 10, que comprende las etapas de:
- 10
- a. calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico y/o compuestos de azufre, para vaporizar una parte de dichos hidrocarburos;
 - b. condensar una parte de los vapores de hidrocarburos, que atraviesan dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para producir un destilado;
 - 15 c. añadir a dicho destilado, antes de que dicho destilado condensado se devuelva a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos o se recoja como producto, de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 5000 ppm, preferentemente de aproximadamente 1 ppm a 300 ppm de dicho compuesto inhibidor combinado tal como, cualquier mezcla de dos mezclas, tales como, dicha mezcla de dos compuestos A y B de los puntos 1, 2, 7 y 8, o dicha mezcla de dos compuestos Said y C de los puntos 1, 2, 9 y 10, en el que la proporción en peso entre A y B es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4: 1 y la proporción entre A y C es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4: 1;
 - 20 d. permitiendo que dicho destilado condensado que contiene dicho compuesto inhibidor combinado tal como, cualquier mezcla de dos mezclas, tales como, dicha mezcla de dos compuestos Said y B de los puntos 1, 2, 7 y 8, o dicha mezcla de dos compuestos A y C de los puntos 1, 2, 9 y 10, entre en contacto con dichas superficies metálicas de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para formar una película protectora sobre dichas superficies, donde cada superficie queda inhibida contra la corrosión; y
 - 25 e. permitiendo que dicho destilado condensado regrese a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, o se recoja como dicho producto.

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas que comprende una mezcla química de:

- 5 a) una cantidad inhibidora de la corrosión de poliisobutilensulfuro fosforoso, el compuesto A; y
 b) una cantidad inhibidora de la corrosión de sulfuro trifosforoso, el compuesto C,
 en el que dicho compuesto A de poliisobutilensulfuro fosforoso se obtiene haciendo reaccionar una olefina con pentasulfuro fosforoso en presencia de una cantidad catalítica de azufre, formando una mezcla de reacción, en el que la relación molar entre dicha olefina y dicho pentasulfuro fosforoso está comprendida entre 1:0,05 y 1:2, dicha olefina es poliisobutileno (HRPIB) altamente reactivo, dicho azufre es azufre en polvo, y en el que dicho azufre en polvo está presente en cantidad catalítica de 0,5 % a 5 % de dicha olefina en peso;
 10 en el que dicho compuesto C de sulfuro trifosforoso tiene la fórmula 2, se obtiene haciendo reaccionar un compuesto B de sulfuro trifosforoso con óxido de etileno, y en el que la fórmula 2 comprende el compuesto C resultante obtenido después de la reacción de dicho compuesto B con dicho óxido de etileno, en el que dicho compuesto C de sulfuro trifosforoso incluye monoéster, diéster, mezclas de los mismos;



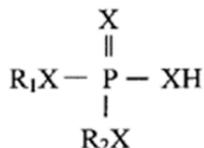
n = 1 a 10

Fórmula 2

15

en la que X es independientemente bien azufre o bien oxígeno, y al menos una X es azufre, y en la que R₁ y R₂ son hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 5 a 18 átomos de carbono; en el que dicho compuesto B es un éster de ácido tiosulfuro de la fórmula 1

Fórmula 1



20 en la que X es independientemente bien azufre o bien oxígeno y al menos una X es azufre y en la que R₁ y R₂ son hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 5 a 18 átomos de carbono, en la que dicho éster de ácido tiosulfuro de fórmula 1 incluye monoéster, diéster, mezclas de los mismos;

en el que la proporción en peso entre el compuesto A y el compuesto C está comprendido entre 1:1 y 4:1.

25 2. El aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha relación molar entre dicha olefina y dicho pentasulfuro fosforoso es 1:1.

3. El aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho HRPIB contiene más de un 70 % de dobles enlaces vinilideno.

30 4. El aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto A de poliisobutilensulfuro fosforoso poliisobutileno se obtiene haciendo reaccionar dicho HRPIB con dicho pentasulfuro fosforoso en presencia de dicho azufre en polvo formando la mezcla de reacción,

- a) agitando y calentando dicha mezcla de reacción de dicho HRPIB, dicho pentasulfuro fosforoso y dicho azufre en polvo a una temperatura de 160 °C bajo purga de nitrógeno gas que lleva a la eliminación del sulfuro de hidrógeno (H₂S) gas generado durante la reacción,
 b) manteniendo dicha mezcla de reacción entre 160 °C y 180 °C durante un periodo de 1 hora a 2 horas,
 35 c) aumentando dicha temperatura de dicha mezcla de reacción a entre 185 °C y 250 °C,
 d) manteniendo dicha mezcla de reacción a temperatura aumentada durante de 1 a 24 horas,
 e) enfriando la mezcla de reacción a 100 °C, y
 f) purgando nitrógeno gas al interior del recipiente de reacción para expulsar el sulfuro de hidrógeno gas

presente en su interior, dando como resultado dicho compuesto A de poliisobutilensulfuro fosforoso.

5. El aditivo de acuerdo con la **reivindicación 4**, en el que dicha temperatura de dicha mezcla de reacción de la etapa c) se aumenta de 190 °C a 230 °C.
- 5 6. El aditivo de acuerdo con la **reivindicación 4**, en el que dicha temperatura de dicha mezcla de reacción de la etapa c) se aumenta de 210 °C a 225 °C.
7. El aditivo de acuerdo con una cualquiera de las **reivindicaciones anteriores 1 a 6**, en el que dicho HRPIB tiene de 10 a 1000 átomos de carbono.
8. El aditivo de acuerdo con una cualquiera de las **reivindicaciones anteriores 1 a 6**, en el que dicho HRPIB tiene un peso molecular de 200 a 10.000.
- 10 9. Un procedimiento para inhibición de la corrosión por ácido nafténico de superficies metálicas de cualquiera de las unidades de procesamiento de hidrocarburos, en el que dichas unidades de procesamiento comprenden columnas de destilación, depuradores de gases, bandejas, y bomba alrededor de las conducciones, usando un aditivo que comprende una mezcla de dicho compuesto A y dicho compuesto C de la **reivindicación 1**, que comprende las etapas de:
 - 15 a. calentar un hidrocarburo que contiene compuestos de ácido nafténico, para vaporizar una parte de dichos hidrocarburos;
 - b. condensar una parte de los vapores de hidrocarburos, que atraviesan dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para producir un destilado;
 - 20 c. añadir a dicho destilado, antes de que dicho destilado condensado se devuelva a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos o se recoja como producto, de 1 ppm a 5000 ppm de dicho aditivo, en el que la relación en peso entre dicho compuesto A y dicho compuesto C es de 1:1 a 4:1;
 - d. dejar que dicho destilado condensado que contiene dicho aditivo, entre en contacto con dichas superficies metálicas de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para formar una película protectora sobre dichas superficies, en el que cada superficie queda inhibida contra la corrosión; y
 - 25 e. dejar que dicho destilado condensado regrese a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, o se recoja como dicho producto.