

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 841**

51 Int. Cl.:

G01N 17/00 (2006.01)

G01M 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2011 PCT/FR2011/050885**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11131897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2011 E 11731423 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2561335**

54 Título: **Seguimiento de la velocidad de corrosión de un conducto metálico recorrido por un fluido corrosivo**

30 Prioridad:

19.04.2010 FR 1052940

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

17.06.2019

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE FRANCE (100.0%)
2 place Jean Millier, La Défense
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**ROUMEAU, XAVIER;
ALBINET, BENOÎT;
PELET, CHRISTOPHE;
HOULIER, ALAIN;
CASAJUS-GIL, LIONEL y
FRACHISSE, GUILHEM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 841 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

Seguimiento de la velocidad de corrosión de un conducto metálico recorrido por un fluido corrosivo

La presente invención se refiere al seguimiento de la velocidad de corrosión de un conducto metálico recorrido por un fluido corrosivo y, en particular, puede encontrar aplicaciones en la industria petrolera.

5 Una pared de metal ferroso como el acero al carbono (menos del 2 % de carbono) puede corroerse en presencia de ácidos como el H₂S (sulfuro de hidrógeno) para formar sulfuro de hierro ferroso (FeS) e hidrógeno, pudiendo este último ser o (i) liberado directamente en forma de dihidrógeno (H₂), o bien (ii) permanecer adsorbido en la superficie del metal en el estado monoatómico. El hidrógeno monoatómico puede circular libremente a través de las mallas de la red cristalina y las juntas de granos del metal, hasta cruzar completamente la pared. En este caso, dos átomos de hidrógeno pueden combinarse para formar dihidrógeno y abandonar la pared para difundirse en el medio circundante, por ejemplo, una atmósfera gaseosa, un líquido u otro sólido.

10 Otros ácidos pueden provocar el mismo tipo de corrosión, por ejemplo, ácidos nafténicos, que son ácidos orgánicos que constan de una o varias funciones de ácido carboxílico, que llamaremos R-COOH. Los ácidos nafténicos reaccionan con el hierro y producen hidrógeno y naftenatos de hierro, de fórmula (R-COO)Fe(OOC-R') en el que R y R' son iguales o diferentes o bien, R y R' están unidos juntos para formar un solo sustituyente.

15 Los ácidos nafténicos se encuentran en ciertos petróleos crudos y causan problemas de corrosión en las instalaciones de almacenamiento y refinado petrolero. Los ácidos nafténicos y el sulfuro de hidrógeno están presentes indistintamente solos o en combinación en productos derivados del petróleo, independientemente de si son crudos, semirrefinados (crudos sintéticos) o refinados.

20 Las instalaciones de almacenamiento y de refinado de petrolero constan principalmente de aparatos de acero, aleados o no, y están sometidos a grandes restricciones de corrosión, en particular, cuando hay zonas que presentan gradientes de temperatura significativos, por ejemplo, en calderas, intercambiadores térmicos, columnas de destilación, reactores, conductos o válvulas. Las corrosiones externas de las instalaciones por agua, oxígeno del aire u otras especies reactivas, tales como contaminantes (ácido sulfúrico, H₂S, HCl, NH₃, etc.), y las corrosiones internas por fluidos que circulan en las instalaciones, tales como petróleos crudos o productos refinados, líquidos o gaseosos, tienen lugar.

25 En funcionamiento, ciertas partes de las instalaciones de almacenamiento y refinado presentan zonas donde la temperatura superficial de los materiales puede exceder los 250 °C y comúnmente puede ir más allá de los 450 °C. Estas zonas están sometidas a grandes restricciones de corrosión por las especies ácidas mencionadas anteriormente y requieren un seguimiento continuo de la corrosión, que puede, en ciertos casos, ser de varios milímetros de metal corroído por año. El hidrógeno emitido de esta corrosión puede ser capturado por permeación a través de la pared de la instalación. Para este fin, es preferente colocar bien el sensor cerca de la zona de corrosión.

30 La detección y medición de hidrógeno emitido de la permeación son en general conocidas y han dado lugar a la comercialización de dispositivos, ciertos de los cuales se basan en:

- 35
- La recogida de hidrógeno por succión y la medición de la presión de hidrógeno generada (WO 2008/067674, US 5.392.661, US 5.279.169);
 - El barrido de una superficie por un gas o aire, la recogida de dicho gas o aire cargado de hidrógeno y la medición con ayuda de un detector electroquímico o por combustión (GB 2 312 279).

40 La detección y medición de hidrógeno emitido de la permeación es un procedimiento útil para la evaluación de la velocidad de corrosión de los metales y, en particular de los aceros, aleados o no.

Los sensores de hidrógeno comerciales se describen como teniendo un intervalo de trabajo que va hasta 500 °C.

45 Se usó un sistema de medición que comprende un sensor de hidrógeno conocido, ensamblado por presión en una zona de medición. Durante las pruebas de dispositivos comerciales, el solicitante observó que la medición de la permeación de hidrógeno variaba de manera anormal según del tipo de aleación metálica usada, en particular, cuando la temperatura de operación era superior a 200-250 °C.

Por lo tanto, existe la necesidad de un seguimiento de la velocidad de corrosión de un conducto metálico recorrido por un fluido corrosivo que es más fiable, en particular, en el caso de temperaturas relativamente elevadas.

50 Se propone un procedimiento de seguimiento de la velocidad de corrosión de un conducto metálico recorrido por un fluido corrosivo. Se proporciona un dispositivo dispuesto para formar, cuando este dispositivo está instalado en una pared del conducto metálico, una cámara adecuada para recibir gas hidrógeno emitido por permeación a través de esta pared de conducto. El procedimiento comprende:

- (i) una etapa de tratamiento para eliminar de la cámara una especie metálica susceptible de reducirse con gas hidrógeno,
- (ii) una etapa de medición de una cantidad de hidrógeno recibido en la cámara, en vista de una estimación de la

velocidad de corrosión del conducto metálico.

En particular, en el transcurso de la etapa (i) de tratamiento, al menos la pared de la cámara formada por dicho conducto se trata en toda su superficie, y la etapa de tratamiento se lleva a cabo barriendo el interior de la cámara con una corriente de gas hidrógeno.

- 5 Un fluido corrosivo puede ser un líquido o un gas, puede ser oxidante o reductor, ácido o básico. Por ejemplo, el fluido corrosivo puede comprender H_2S y/o un ácido nafténico. De ese modo, un petróleo crudo, según su composición, puede ser un fluido corrosivo en el sentido de la invención.

La especie metálica susceptible de ser reducida por el gas hidrógeno puede comprender, por ejemplo, Fe_2O_3 (hematita), u otro.

- 10 Este procedimiento permite seguir la velocidad de corrosión de manera más fiable, estando los valores de la cantidad de hidrógeno medidos durante las pruebas relativamente cerca de los valores esperados.

La etapa de tratamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, decapando también la superficie interna de una o varias de las paredes de la cámara.

El decapado puede ser químico, fisicoquímico, mecánico, u otro.

- 15 La etapa de tratamiento se puede realizar antes de la instalación del dispositivo en el conducto, en particular, en caso de decapado mecánico, realizado, por ejemplo, con un cepillo de metal. Es posible, por ejemplo, prever decapar una porción de la pared del conducto metálico y aplicar un dispositivo tal como se describió anteriormente a la porción decapada, elegido nuevo, por ejemplo.

- 20 De manera alternativa, la etapa de tratamiento se puede realizar mientras el dispositivo ya está instalado en el conducto. Entonces se puede prever tratar todas las paredes internas de la cavidad en una sola operación.

Ventajosamente, en funcionamiento, el interior de la cámara se barre con un gas portador inerte, y se mide la cantidad de hidrógeno contenida en el gas portador emitido del barrido.

- 25 En la presente solicitud, por "gas inerte" se entiende un gas que está libre de gas hidrógeno y que no es susceptible a la temperatura de funcionamiento de reaccionar con el conducto metálico, ni con las paredes de la cámara, ni con un aparato de medición de la cantidad de hidrógeno. El gas portador inerte puede comprender, por ejemplo, gas nitrógeno, argón, helio y/o dióxido de carbono. El aire (seco o húmedo) no se considera un gas inerte, en el caso de conductos de metal.

- 30 Se pueden tolerar las impurezas reactivas, de tipo dióxígeno o agua con gas, en el gas portador inerte, en un intervalo limitado, lo que podrá determinarse empíricamente. Por ejemplo, el gas portador inerte comprende menos del 1 % en masa de impurezas reactivas, y ventajosamente menos del 0,1 %.

Preferentemente, sin embargo, el gas portador inerte estará libre de impurezas reactivas, de tipo dióxígeno o agua con gas.

De manera alternativa, se crea un vacío en el interior de la cámara, y después de un intervalo de tiempo dado, la presión en el interior de la cámara se mide con el fin de estimar la cantidad de gas hidrógeno presente.

- 35 El gas portador inerte también puede contener hidrógeno. En este caso, se conocerá la proporción de hidrógeno en el gas portador inerte, ya sea por calibración, o bien, por medición previamente de su paso en la cámara. El uso de un gas portador que comprende hidrógeno permite detectar corrosión en el sistema de detección y de medición y/o de un defecto de estanqueidad. Otra ventaja del uso de un gas portador que contiene hidrógeno es proteger el sistema contra la corrosión.

- 40 Ventajosamente, la concentración de hidrógeno en el gas portador inerte está comprendida entre 10 y 10000 ppm. La concentración de hidrógeno en el gas portador se adaptará en función del umbral bajo de detección de los medios de medición y de la concentración máxima de hidrógeno admitida más allá de la cual los medios de medición se saturan.

- 45 Ventajosamente, el procedimiento comprende, además, una etapa de soldadura del dispositivo contra la pared (externa) del conducto metálico para sellar la cámara. Se observó que esta etapa conducía a resultados aún más fiables. Sin querer estar ligado a una teoría, no se excluye que una estanqueidad perfecta permita evitar posibles fugas de hidrógeno fuera de la cámara.

- 50 La soldadura se puede realizar con un cordón de soldadura, en particular cuando las paredes del dispositivo son metálicas. En el caso de un dispositivo con paredes de polímero, se podrá prever usar una cola compatible a la vez con los polímeros y los metales.

Ventajosamente, el procedimiento comprende, además, una etapa que consiste en correlacionar la cantidad de

hidrógeno medida con el espesor del conducto corroído. Por ejemplo, los resultados de una calibración se pueden usar para este propósito.

Ventajosamente, el procedimiento comprende, además, una etapa para registrar la variación del espesor del conducto en función del tiempo.

- 5 Ventajosamente, se realiza un barrido con un gas inerte antes y/o durante y/o después del ensamblaje.

Además, se describe un sistema de medición de la velocidad de corrosión de un conducto metálico que comprende:

- un dispositivo dispuesto para formar, cuando este dispositivo está instalado en una pared del conducto metálico, una cámara adecuada para recibir gas hidrógeno emitido por permeación a través de dicha pared de dicho conducto metálico,
- 10 - medios de medición de una cantidad de hidrógeno en la cámara.

Las superficies internas de las paredes de la cámara son especies metálicas sustancialmente libres que pueden reducirse con gas hidrógeno.

Este sistema se puede obtener, en particular, después de una etapa de eliminación de una o varias especies metálicas susceptibles de reducirse por gas hidrógeno.

- 15 Ventajosamente, el dispositivo está soldado a la pared del conducto metálico para sellar la cámara.

Ventajosamente, el sistema consta, además, de:

- una entrada y una salida de gas conectadas a la cámara para barrer esta cámara con un gas portador inerte, y
- un analizador de la cantidad de hidrógeno presente en el gas recogido en la salida de gas.

- 20 El gas en la salida de la cámara que accionó el hidrógeno presente en la cámara, este hidrógeno se recoge y se mide la cantidad recogida.

El analizador de gas puede comprender, por ejemplo, cromatografía en fase gaseosa o similares.

Ventajosamente, el sistema consta, además, de un medio de cálculo (o medios de tratamiento) para obtener valores medidos a partir de los valores de espesor de pared del conducto y posiblemente registrar la variación de este espesor en función del tiempo.

- 25 Este medio de cálculo puede comprender, por ejemplo, un procesador, una CPU (del inglés, "Central Processing Unit", un microcontrolador, un ordenador, u otro.

Se puede prever ventajosamente integrar en un solo aparato el analizador y el medio de cálculo, de manera que, posiblemente, el dispositivo forme una cámara.

- 30 De manera preferente, el analizador de gas comprende un detector provisto de una membrana de níquel-paladio. Se ha observado que los detectores que comprenden una membrana de níquel-paladio están bien adaptados para un uso en una refinería de petróleo. Estos detectores están bien adaptados para una medición en un intervalo de temperatura comprendido entre -20 °C y +90 °C (límites incluidos). La presencia de CO, CO₂ o H₂S, para concentraciones inferiores a 100 ppm, no interfieren con la medición. En caso de contaminación del detector por oxígeno o por una ventilación accidental, la desorción de la membrana se puede realizar por medio de un gas inerte rico en hidrógeno, por ejemplo 1 % de hidrógeno en nitrógeno o argón.
- 35

- 40 La empresa H2Scan (Valencia, Estados Unidos de América) comercializa un detector de hidrógeno de membrana de níquel-paladio que puede usarse para la presente aplicación. En caso de usar un detector H2Scan, la concentración de hidrógeno en el gas inerte se adaptará para que esté comprendida entre 10 ppm y 8000 ppm (límites incluidos). Una concentración de hidrógeno comprendida entre 50 ppm y 200 ppm (límites incluidos) será particularmente preferente.

Los medios de medición del sistema (por ejemplo, un analizador) comprenden ventajosamente un detector que comprende una membrana de níquel-paladio.

- 45 Los medios de tratamiento del sistema están (i) conectados permanentemente a través de un enlace por cable o por radiofrecuencia a los medios de medición, o (ii) no están conectados directamente a dichos medios de medición y reciben la información recogida por dichos medios de medición a través de medios de descarga de datos, estando estos últimos concebidos para conectarse sucesivamente (a) a dichos medios de medición para la adquisición de la información recogida por estos últimos, después (b) a dichos medios de tratamiento, para la entrega de dicha información recogida.

- 50 Además, se describe una instalación de almacenamiento o de refinado de petróleo o de productos derivados del petróleo, que comprende un sistema tal como el descrito anteriormente.

ES 2 716 841 T3

La invención se entenderá mejor con referencia a la figura 1, que muestra esquemáticamente un ejemplo de sistema según un modo de realización.

Un conducto 1 es recorrido por un fluido corrosivo, por ejemplo, petróleo.

5 Un dispositivo 9 consta de paredes 8, 8', 8" que definen una cavidad pasante. Las paredes 8, 8" tienen una forma complementaria de ésta del conducto 1, de modo que cuando el dispositivo 9 se suelda contra el conducto metálico 1, se forma una cámara 2.

En la presente solicitud, el término "cavidad" o la expresión "cavidad estanca" se usa a veces para designar esta cámara.

10 La cavidad 2 estanca consta de una primera pared 3 que, de hecho, es una porción de la pared del conducto metálico 1 en la que se desea medir una cantidad de hidrógeno emitido de la permeación. Esta pared 3 es permeable al hidrógeno, de modo que la cámara 2 es susceptible de recibir hidrógeno emitido de la permeación.

15 El dispositivo 9 consta de una entrada 4 y una salida 5 para el barrido de la cavidad 2 por un gas portador inerte. De este modo, se puede establecer una corriente de gas portador, desde la entrada 4 hacia la salida 5, siendo, de este modo, esta corriente susceptible de accionar hacia la salida 5 posibles moléculas de dihidrógeno presente en la cámara.

El dispositivo 9 está dispuesto para formar un sistema cerrado, de modo que el interior de la cámara esté aislado del aire ambiente.

Unos medios de medición, por ejemplo, una cromatografía en fase gaseosa 6, permiten medir una cantidad de dihidrógeno en el gas que sale de la cavidad 2.

20 Es posible prever recoger, para fines de medición, mediante el cromatógrafo 6 solo una parte del gas evacuado desde la cámara 2 a través de la salida 5, siendo el gas restante evacuado de la cámara 2 a través de la salida 5 entonces accionado por medios no representados en la figura 1, siendo esta ilustración muy esquemática.

De manera alternativa, es posible prever recoger todo el gas evacuado a través de la salida 5.

25 Unos medios de tratamiento, por ejemplo, un ordenador 7, permiten correlacionar la cantidad de dihidrógeno medido por el cromatógrafo 6 y el espesor de la pared, teniendo en cuenta, en particular, los instantes de medición.

Para este propósito, el ordenador 7 conserva en la memoria los datos obtenidos después de una calibración de un aparato de medición de la cantidad de hidrógeno producido en función del tiempo, teniendo en cuenta (i) la superficie de contacto de la cavidad 2 estanca con el conducto 1, (ii) el caudal de gas portador, y (iii) la temperatura.

30 La cavidad estanca 2 del dispositivo de medición está sustancialmente libre de corrosión en sus caras internas 3, 8, 8', 8".

35 En efecto, se ha observado que, en el caso de conductos de metal, el hidrógeno emitido de la permeación medido era inferior a la cantidad teórica, y la eliminación de la corrosión de la superficie del conducto que se encuentra en contacto con la cámara estanca permitía obtener un resultado coherente entre las cantidades teórica y experimental de hidrógeno. Los conductos de metal del tipo de acero al carbono son particularmente sensibles a este tipo de tratamiento.

Cabe señalar que una vez que el dispositivo 9 está instalado en el conducto 1, la cavidad se aísla del aire ambiente, para que uno pueda esperar que sus paredes 3, 8, 8', 8" internas quedan libres de corrosión.

40 Un cordón 10 de soldadura permite sellar la cavidad 2, lo que es particularmente ventajoso para la determinación cuantitativa de hidrógeno. En efecto, la estanqueidad permite (i) evitar cualquier fuga de gas hidrógeno y (ii) preservar el interior de la cámara 2 de cualquier oxidación accidental que pueda conducir a una disminución en la medición de hidrógeno permeado.

45 Para obtener este sistema, se puede prever que la zona 3 de la pared del conducto 1 que forma parte de la cámara 2 estanca se someta a un tratamiento para eliminar una posible corrosión, antes de la instalación del dispositivo 9 en el conducto 1. Por ejemplo, una parte de la superficie externa del conducto 1 (incluyendo esta zona 3) se frota con paja de hierro antes de la aplicación del dispositivo 9.

Una vez que el dispositivo 9 se suelda en el conducto 1, la cámara 2 estanca se barre con una corriente de gas hidrógeno.

El barrido con una corriente de gas hidrógeno puede llevarse a cabo a una temperatura relativamente elevada, por ejemplo, superior a 250 °C.

50 Después, la cámara 2 estanca se barre con un gas inerte, es decir, libre de hidrógeno y que no reacciona con las

diferentes partes del sistema con las que este gas entra en contacto. Este barrido permite, en particular, evacuar cualquier molécula de hidrógeno posiblemente presente.

La invención se puede usar en cualquier tipo de industria sometida a problemas de corrosión, por ejemplo, la industria petrolera, química, biotecnológica y agroalimentaria.

- 5 La invención puede implementarse ventajosamente en el caso de paredes metálicas cuya temperatura es superior a 200 °C.

En la presente solicitud, se entiende por "gas hidrógeno", dihidrógeno y el término "hidrógeno" a veces se usa de manera abusiva para designar dihidrógeno.

- 10 Un metal comprende la familia de metales (cuerpos puros) y aleaciones de éstos entre sí. Los metales (cuerpos puros) y aleaciones pueden combinarse con no metales, por ejemplo, C, Si, As, P, en cualquier proporción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de seguimiento de la velocidad de corrosión de un conducto metálico recorrido por un fluido corrosivo,
 5 en el que se proporciona un dispositivo dispuesto para formar, cuando dicho dispositivo está instalado en una pared del conducto metálico, una cámara adecuada para recibir gas hidrógeno emitido por permeación a través de dicha pared de dicho conducto,
 comprendiendo el procedimiento:
- 10 (i) una etapa de tratamiento para eliminar de la cámara una especie metálica susceptible de ser reducida con gas hidrógeno, durante la cual, al menos la pared de la cámara formada por dicho conducto es tratada en toda su superficie.
 (ii) una etapa de medición de una cantidad de hidrógeno recibido en la cámara, en vista de una estimación de la velocidad de corrosión del conducto metálico,
- caracterizado porque** la etapa de tratamiento se lleva a cabo barriendo el interior de la cámara con una corriente de gas hidrógeno.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, además, durante la etapa de medición (ii):
- una etapa de barrido del interior de la cámara con un gas portador inerte,
 - una etapa de medición de la cantidad de hidrógeno contenida en el gas portador emitido del barrido.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el interior de la cámara se barre con el gas portador inerte e hidrógeno.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la concentración de hidrógeno en el gas portador inerte está comprendida entre 10 y 10.000 ppm.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de medición de dicha cantidad de hidrógeno recibido en la cámara se realiza por medio de un detector que comprende una membrana de níquel-paladio.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de tratamiento se lleva a cabo también decapando superficies internas de al menos una parte de las paredes de la cámara.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, una etapa de soldadura del dispositivo contra la pared del conducto metálico para sellar la cavidad.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, implementado usando un sistema de medición de la velocidad de corrosión de un conducto (1) metálico que comprende
- dicho dispositivo (9),
 - medios (6) de medición de una cantidad de hidrógeno en la cámara.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el sistema de medición consta, además, de:
- 35 - una entrada (4) y una salida (5) de gas conectadas a la cámara (2) para el barrido de dicha cámara con un gas portador inerte, y
- un analizador (6) de la cantidad de hidrógeno presente en el gas recogido en la salida de gas.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que los medios (6) de medición comprenden un detector que comprende una membrana de níquel-paladio.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el sistema de medición consta de medios (7) de tratamiento que están (i) conectados permanentemente a través de un enlace por cable o por radiofrecuencia a los medios (6) de medición, o (ii) no están conectados directamente a dichos medios (6) de medición y reciben la información recogida por dichos medios (6) de medición a través de medios (11) de descarga de datos, estos últimos se conectan sucesivamente (a) a dichos medios (6) de medición para la adquisición de la información recogida por estos últimos, después (b) a dichos medios (7) de tratamiento, para la entrega de dicha información recogida.
- 45 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 implementado en una instalación de almacenamiento o de refinado de petróleo o de productos derivados del petróleo.

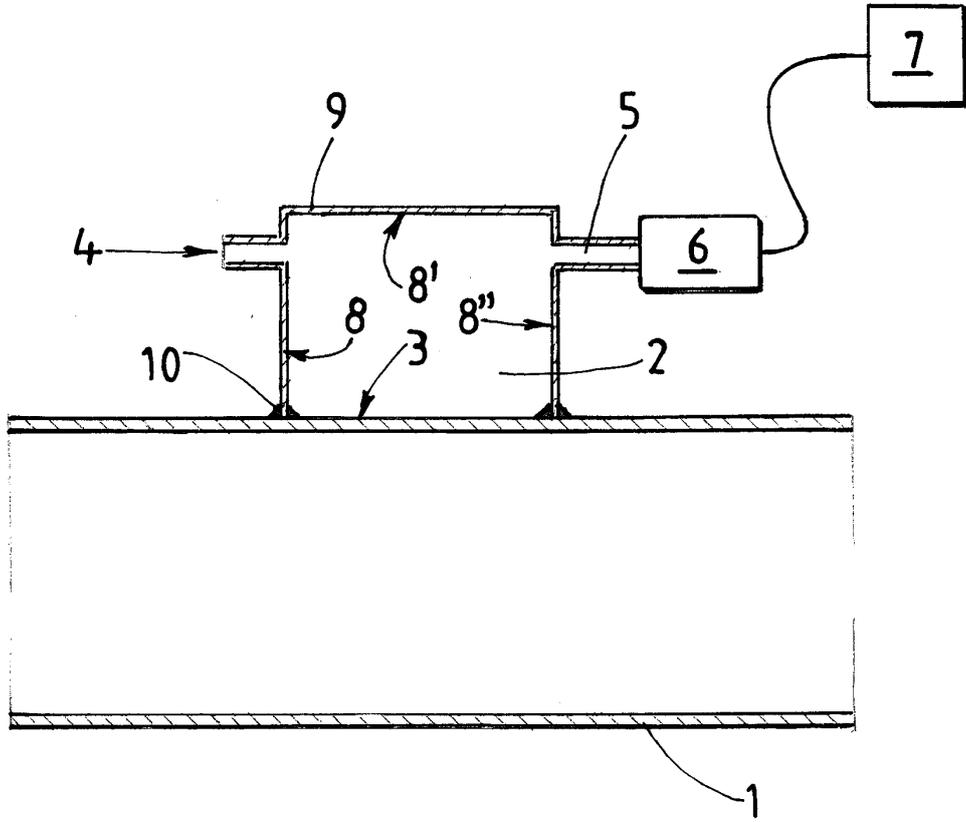


FIG.1