

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 942**

51 Int. Cl.:

C10G 7/10	(2006.01)	C23F 11/04	(2006.01)
C02F 5/14	(2006.01)		
C10L 1/26	(2006.01)		
C10L 1/04	(2006.01)		
C23F 11/167	(2006.01)		
C09K 8/524	(2006.01)		
C09K 8/54	(2006.01)		
B01D 3/34	(2006.01)		
C10G 75/02	(2006.01)		
C10G 7/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2010 PCT/IB2010/051636**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO10119417**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2010 E 10721054 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2419491**

54 Título: **Procedimiento de uso de un aditivo no polimérico y antiincrustante efectivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura**

30 Prioridad:

15.04.2009 IN MU09742009

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

21.05.2020

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 2 761 942 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de uso de un aditivo no polimérico y antiincrustante efectivo para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura

Campo de la invención

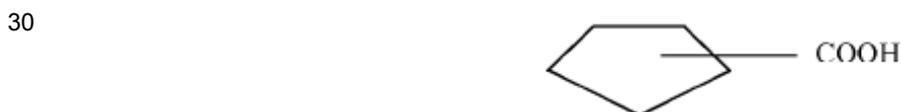
- 5 La presente invención se refiere a la inhibición de la corrosión de metales en hidrocarburos ácidos calientes y particularmente a la inhibición de la corrosión de metales que contienen hierro en hidrocarburos ácidos calientes, especialmente cuando la acidez se deriva de la presencia de ácido nafténico y, más particularmente, a un aditivo no polimérico y antiincrustante para inhibir la corrosión y un procedimiento para usarlo.

Descripción de la técnica anterior

- 10 Es ampliamente conocido en la técnica que el procesamiento de petróleo y sus diversas fracciones causa daños en las tuberías y otros equipos asociados debido a la corrosión por ácido nafténico. Estos son corrosivos para el equipo usado para la destilación, la extracción, el transporte y el procesamiento de los crudos. En términos generales, la corrosión por ácido nafténico ocurre cuando el crudo que está siendo procesado 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 una muestra de un gramo, por encima de 0,2. Se conoce también que el hidrocarburo que contiene ácido nafténico está a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200°C y 400°C (aproximadamente 400°F-750°F), las velocidades del fluido son altas y el líquido incide en las superficies del proceso, por ejemplo, en líneas de transferencia, curvas de retorno y áreas de flujo restringido.

- 20 Los problemas de corrosión en las operaciones de refinado de petróleo asociadas con los componentes de ácido nafténico y los compuestos de azufre en los petróleos han sido reconocidos durante muchos años. Dicha corrosión es particularmente severa en las unidades de destilación atmosférica y de vacío a temperaturas comprendidas entre 204,4°C y 421,1°C (entre 400°F y 790°F). Otros factores que contribuyen a la corrosividad de los crudos que contienen ácidos nafténicos incluyen la cantidad de ácido nafténico presente, la concentración de compuestos de azufre, la velocidad y la turbulencia de la corriente de flujo en las unidades y la ubicación en la unidad (por ejemplo, interfaz líquido/vapor).

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



- 35 El peso molecular del ácido nafténico puede extenderse en un amplio intervalo. La mayoría del ácido nafténico a partir de los petróleos se encuentra en el gasóleo y el aceite lubricante ligero. Cuando los hidrocarburos que contienen dichos ácidos nafténicos entran en contacto con metales que contienen hierro, especialmente a temperaturas elevadas, surgen graves problemas de corrosión.

- 40 La corrosión por ácido nafténico ha afectado a la industria de refinado durante muchos años. Este material corrosivo consiste en ácidos carboxílicos predominantemente monocíclicos o bicíclicos con un intervalo de ebullición comprendido entre 176,6°C y 343,3°C (entre 350° y 650°F). Estos ácidos tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas durante la destilación de crudo. De esta manera, las ubicaciones tales como el sistema de tubos del horno, las líneas de transferencia, el interior de la torre de fraccionamiento, las secciones de alimentación y de reflujo de las columnas, los intercambiadores de calor, los fondos de las bandejas y los condensadores son sitios de ataque principales por el ácido nafténico. Además, cuando se procesan reservas de crudo con alto contenido de ácidos nafténicos, puede producirse una corrosión severa en los tubos de horno de acero al carbono o de acero ferrítico y en los fondos de las torres. Recientemente, ha aumentado mucho el interés en el control de este tipo de corrosión en las unidades de procesamiento de hidrocarburos debido a la presencia de ácido nafténico en los crudos procedentes de ubicaciones tales como China, India, África y Europa.

- 50 Los petróleos son mezclas de hidrocarburos que tienen una gama de estructuras moleculares y una gama de propiedades físicas consiguientes. Las propiedades físicas de los ácidos nafténicos que pueden estar contenidos en las mezclas de hidrocarburos varían también con los cambios en el peso molecular, así como con la fuente del aceite que contiene el ácido. Por lo tanto, la caracterización y el comportamiento de estos ácidos no se

comprenden bien. Un procedimiento bien conocido usado para "cuantificar" la concentración de ácido en el petróleo ha sido una titulación de KOH del aceite. El aceite se titula con KOH, una base fuerte, hasta un punto final que asegura que todos los ácidos en la muestra han sido neutralizados. La unidad de esta titulación es miligramos de KOH/gramo de muestra y se denomina "Número de Acido Total" (TAN) o Número de Neutralización. Ambos términos se usan indistintamente en la solicitud.

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

La corrosión por ácido nafténico es altamente dependiente de la temperatura. El intervalo de temperaturas aceptado generalmente para esta corrosión es entre 205°C y 400°C (entre 400°F y 750°F). En la literatura publicada todavía no se ha informado acerca de un ataque corrosivo por estos ácidos por debajo de 205°C. En cuanto al límite superior, los datos sugieren que las tasas de corrosión alcanzan un máximo a aproximadamente 315,5°C-371,1°C (600°-700°F) y a continuación comienzan a disminuir.

La concentración y la velocidad de la mezcla ácido/aceite son también factores importantes que influyen en la corrosión por ácido nafténico. Esto se evidencia por la apariencia de las superficies afectadas por la corrosión por ácido nafténico. La forma de corrosión puede deducirse a partir de los patrones y de las variaciones de color en las superficies corroídas. Bajo algunas condiciones, la superficie metálica se adelgaza uniformemente. Las áreas adelgazadas ocurren también cuando el ácido condensado recorre la pared de un recipiente. De manera alternativa, en presencia de ácido nafténico, frecuentemente se producen picaduras en tuberías o en soldaduras. Normalmente, el metal fuera del pozo está cubierto con una película pesada de sulfuro negro, mientras que la superficie del pozo es de metal brillante o solo tiene una película delgada de gris a negro que la cubre. Además, otro patrón de corrosión es la corrosión por erosión, que tiene un patrón característico de boquetes con bordes afilados. La superficie parece limpia, sin subproductos visibles. El patrón de corrosión de metal es indicativo del flujo de fluido dentro del sistema, ya que un mayor contacto con las superficies permite que se produzca una mayor cantidad de corrosión. Por lo tanto, los patrones de corrosión proporcionan información acerca del procedimiento de corrosión que ha tenido lugar. Además, cuanto más compleja es la corrosión, es decir, al aumentar la complejidad desde uniforme hasta picaduras y corrosión por erosión, menor es el valor TAN que desencadena el comportamiento.

La información proporcionada por los patrones de corrosión indica si el ácido nafténico es el agente corrosivo, o más bien si el proceso de corrosión ocurre como resultado de un ataque por azufre. La mayoría de los crudos contienen sulfuro de hidrógeno y, por lo tanto, forman fácilmente películas de sulfuro de hierro sobre el acero al carbono. En todos los casos que se han observado en el laboratorio o en campo, las superficies metálicas han sido cubiertas con una película de algún tipo. En presencia de sulfuro de hidrógeno, la película formada es invariablemente sulfuro de hierro, mientras que en los pocos casos en los que los ensayos se han realizado en condiciones libres de azufre, el metal se cubre con óxido de hierro, ya que siempre hay suficiente agua u oxígeno presente para producir una película delgada sobre las muestras de metal.

Los ensayos usados para determinar el grado de corrosión pueden servir también como indicadores del tipo de corrosión que se produce dentro de una unidad de tratamiento de hidrocarburos particular. Pueden insertarse muestras de metal en el sistema. A medida que se corroen, pierden material. Esta pérdida de peso se registra en unidades de mg/cm^2 . Posteriormente, la tasa de corrosión puede determinarse a partir de las mediciones de pérdida de peso. Luego se calcula la relación de la tasa de corrosión al producto de corrosión ($\text{mpy}/\text{mg}/\text{cm}^2$). Este es un indicador adicional del tipo de proceso de corrosión que ha tenido lugar, por ejemplo, si esta relación es inferior a 10, se ha encontrado que hay poca o ninguna contribución de ácido nafténico al proceso de corrosión. Sin embargo, si la relación es superior a 10, entonces el ácido nafténico es un contribuyente significativo al proceso de corrosión.

La distinción entre un ataque por sulfuración y una corrosión causada por ácido nafténico es importante, ya que se requieren diferentes remedios dependiendo del agente corrosivo. Normalmente, el retardo de la corrosión causada por los compuestos de azufre a temperaturas elevadas se efectúa aumentando la cantidad de cromo en la aleación que se usa en la unidad de tratamiento de hidrocarburos. Puede emplearse un intervalo de aleaciones, desde el 1,25% de Cr al 12% de Cr, o quizás incluso más. Desafortunadamente, estos muestran poca o ninguna resistencia al ácido nafténico. Para compensar los efectos corrosivos del azufre y del ácido nafténico, debe utilizarse un acero inoxidable austenítico que contenga al menos el 2,5% de molibdeno. Se sabe que el problema de la corrosión se ve agravado por las temperaturas elevadas, necesarias para refinar y craquear el aceite, y por la acidez del aceite, que es causada principalmente por los altos niveles de ácido nafténico en los crudos. Los ácidos nafténicos son corrosivos entre los intervalos de aproximadamente 175°C a 420°C. A temperaturas más altas, los ácidos

nafténicos están en la fase de vapor y a temperaturas más bajas la tasa de corrosión no es grave. La corrosividad de los ácidos nafténicos parece ser excepcionalmente grave en presencia de compuestos de sulfuro, tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, azufre elemental, sulfuros, disulfuros, polisulfuros y tiofenoles. La corrosión debida a los compuestos de azufre se vuelve significativa a temperaturas tan bajas como 232,2°C (450°F). La generación catalítica de sulfuro de hidrógeno por descomposición térmica de mercaptanos se ha identificado como una causa de corrosión sulfídica.

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

Varios enfoques para controlar la corrosión por ácido nafténico han incluido la neutralización y/o la eliminación de los ácidos nafténicos del crudo que está siendo procesado; mezclar aceites de bajo índice de acidez con aceites corrosivos de alto índice de acidez para reducir el índice de neutralización global; y el uso de aleaciones resistentes a la corrosión relativamente costosas en la construcción de tuberías y equipos asociados. Estos intentos son generalmente desventajosos en el sentido de que requieren un procesamiento adicional y/o añaden costos sustanciales al tratamiento del petróleo. De manera alternativa, varios inhibidores de corrosión basados en amina y amida están disponibles comercialmente, pero estos son generalmente ineficaces en el entorno de alta temperatura de corrosión por ácido nafténico. La corrosión por ácido nafténico se distingue fácilmente de los problemas de incrustaciones convencionales, tales como la coquización y la deposición de polímeros que pueden ocurrir en el craqueo de etileno y otras reacciones de procesamiento de hidrocarburos que usan materias primas basadas en petróleo. La corrosión por ácido nafténico produce un ranurado característico del metal en contacto con la corriente corrosiva. En contraste, los depósitos de coque generalmente tienen efectos corrosivos debidos a la carburación, la erosión y la formación de polvo metálico.

Debido a que estos enfoques no han sido completamente satisfactorios, el enfoque aceptado en la industria es construir la unidad de destilación, o las partes expuestas a la corrosión por ácido nafténico/azufre, con los metales resistentes, tales como 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 mucho capital, ya que las aleaciones tales como los aceros inoxidables 304 y 316 son varias veces más costosas que el acero al carbono. Sin embargo, en unidades no construidas de esta manera existe la necesidad de proporcionar un tratamiento de inhibición contra este tipo de corrosión. Los inhibidores de corrosión de la técnica anterior para entornos de ácido nafténico incluyen inhibidores de corrosión formadores de película basados en nitrógeno. Sin embargo, estos inhibidores de corrosión son relativamente ineficaces en el ambiente de alta temperatura de los aceites de ácido nafténico.

Aunque se conocen diversos inhibidores de corrosión en diversas técnicas anteriores, la eficacia y la utilidad de cualquier inhibidor de corrosión particular depende de las circunstancias en las que se aplica. De esta manera, la eficacia o la utilidad bajo un conjunto de circunstancias frecuentemente no implica lo mismo para otro conjunto de circunstancias. Como resultado, se ha desarrollado una gran cantidad de inhibidores de corrosión y se usan para su aplicación a diversos sistemas, dependiendo del medio tratado, del tipo de superficie que es susceptible a la corrosión, del tipo de corrosión encontrada y de las condiciones a las cuales está expuesto el medio. Por ejemplo, la patente US N° 3.909.447 describe ciertos inhibidores de corrosión como útiles contra la corrosión en sistemas acuosos oxigenados a temperatura relativamente baja, tales como flujos de agua, torres de enfriamiento, lodos de perforación, perforación con aire y sistemas de radiadores automáticos. Esa patente señala también que muchos inhibidores de corrosión con buena capacidad de rendimiento en sistemas no acuosos y/o sistemas no oxigenados tienen un bajo rendimiento en sistemas acuosos y/u oxigenados. Lo contrario también es cierto. El simple hecho de que un inhibidor que ha demostrado eficacia en sistemas acuosos oxigenados no sugiere que muestre eficacia en un hidrocarburo. Además, el simple hecho de que un inhibidor haya sido eficaz a temperaturas relativamente bajas no indica que sería eficaz a temperaturas elevadas. De hecho, es común que los inhibidores que son muy eficaces a temperaturas relativamente bajas se vuelvan ineficaces a temperaturas tales como de 175°C a 400°C encontradas en el refinado de petróleo. A dichas temperaturas, la corrosión es notoriamente problemática y difícil de aliviar. De esta manera, la patente US N° 3.909.447 no contiene ninguna enseñanza o sugerencia de que sea eficaz en sistemas no acuosos, tales como fluidos de hidrocarburos, especialmente fluidos de hidrocarburos calientes. Tampoco hay ninguna indicación en la patente US N° 3.909.447 de que los compuestos descritos en la misma sean efectivos contra la corrosión por ácido nafténico bajo dichas condiciones. El documento WO 2006/025912 divulga un procedimiento para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico de una superficie metálica en una planta petroquímica.

Los sistemas de destilación atmosférica y al vacío están sometidos a corrosión por ácido nafténico cuando se procesan ciertos petróleos. Los tratamientos usados actualmente son térmicamente reactivos a las temperaturas de uso. En el caso de los inhibidores basados en fósforo, se cree que estos conducen a una película superficial de fosfato metálico. La película es más resistente a la corrosión por ácido nafténico que el acero base. Estos

inhibidores son relativamente volátiles y exhiben intervalos de destilación bastante estrechos. Se alimentan a una columna por encima o por debajo del punto de corrosión, dependiendo del intervalo de temperaturas. 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.

5 Los problemas causados por la corrosión por ácido nafténico en las refinerías y las soluciones de la técnica anterior a esos problemas se han descrito extensamente en la literatura, siendo los siguientes representativos:

La patente US N° 3.531.394 concedida a Koszman describió el uso de compuestos de fósforo y/o bismuto en la zona de craqueo de los hornos de vapor de petróleo para inhibir la formación de coque sobre las paredes del tubo del horno.

10 La patente US N° 4.024.049 concedida a Shell et al divulgó compuestos para su uso como antiincrustantes para refinería. Aunque son efectivos como materiales antiincrustantes, los materiales de este tipo no se han usado hasta ahora como inhibidores de corrosión de la manera establecida en esa patente. Aunque esta referencia enseña la adición de ésteres de tiofosfato, tales como los usados en la presente invención, a la alimentación entrante, debido a la naturaleza no volátil de los materiales de éster, no se destilan en la columna para proteger la columna, la tubería alrededor de la bomba o etapas adicionales del procedimiento.

15 La patente US N° 4.105.540 concedida a Weinland describió compuestos que contienen fósforo como aditivos antiincrustantes en hornos de craqueo de etileno. Los compuestos de fósforo empleados son mono- y di-ésteres de compuestos de fosfato y fosfito que tienen al menos un resto de hidrógeno complejo con una amina.

20 La patente US N° 4.443.609 divulgó ciertos ácidos y ésteres tetrahidrotiazol fosfónicos como útiles como inhibidores de corrosión por ácido. Dichos inhibidores pueden prepararse haciendo reaccionar ciertos 2,5-dihidrotiazoles con un dialquil fosfito. Aunque estos ácidos o ésteres tetrahidrotiazol fosfónicos tienen buenas propiedades de corrosión e inhibición, tienden a descomponerse durante las aplicaciones a altas temperaturas de los mismos, con la posible emisión de sustancias nocivas y tóxicas.

25 Se sabe también que los compuestos que contienen fósforo deterioran la función de diversos catalizadores usados para tratar el petróleo, por ejemplo, en hidrotratadores de lecho fijo y unidades de hidrocraqueo. Los procesadores de petróleo se encuentran frecuentemente con un dilema en el sentido de que, si no se usa el estabilizador de fosfito, entonces el hierro puede acumularse en el hidrocarburo hasta 10 a 20 ppm y puede deteriorar el catalizador. Aunque los inhibidores que no contienen fósforo están disponibles comercialmente, generalmente son menos efectivos que los compuestos que contienen fósforo.

30 La patente US N° 4.542.253 concedida a Kaplan et al, describió un procedimiento de reducción de incrustaciones y corrosión en hornos de craqueo de etileno usando materias primas de petróleo que incluyen al menos 10 ppm de un compuesto de éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito complejo con amina soluble en agua, en el que la amina tiene un coeficiente de partición mayor que 1,0 (igual solubilidad tanto en disolventes acuosos como hidrocarbonados).

35 La patente US N° 4.842.716 concedida a Kaplan et al describió un procedimiento para reducir las incrustaciones y la corrosión mediante el uso de al menos 10 ppm de una combinación de un compuesto antiincrustante de fósforo y un inhibidor de formación de película. El compuesto de fósforo es un compuesto de éster de fosfato, fosfito, tiofosfato o tiofosfito. El inhibidor de formación de película es un compuesto imidazolina.

40 La patente US N° 4.941.994 Zetmeisl et al divulgó un inhibidor de corrosión por ácido nafténico que comprende un dialquil o trialquil fosfito en combinación con una tiazolina opcional.

45 La patente US N° 4.941.994 divulgó que la corrosión metálica en hidrocarburos líquidos ácidos calientes se inhibe con la presencia de una cantidad inhibidora de corrosión de un dialquil y/o trialquil fosfito con una tiazolina opcional. Sin embargo, siempre existe el deseo de mejorar la capacidad de los inhibidores de corrosión mientras se reduce la cantidad de compuestos que contienen fósforo que pueden deteriorar la función de los diversos catalizadores usados para tratar el petróleo, así como el deseo de que dichos inhibidores puedan producirse a partir de materiales de partida de menor coste o más fácilmente disponibles.

50 Otro enfoque para la prevención de la corrosión por ácido nafténico es el uso de un agente químico para formar una barrera entre el crudo y el equipo de la unidad de procesamiento de hidrocarburos. Esta barrera o película previene que los agentes corrosivos lleguen a la superficie del metal, y es generalmente un material hidrófobo. Gustavsen et al., en la reunión NACE Corrosion 89, documento n° 449, 17-21 de Abril de 1989, detallan los requisitos para un buen agente formador de película. La patente US N° 5.252.254 divulga uno de dichos agentes formadores de película, fenol sustituido con alquilo sulfonado, y reivindica una protección eficaz contra la corrosión por ácido nafténico.

5 La patente US N° 5.182.013 concedida a Petersen et al., el 26 de Enero de 1993, describió otro procedimiento para inhibir la corrosión por ácido nafténico del petróleo, que comprende introducir en el aceite una cantidad efectiva de un polisulfuro orgánico. Este es otro ejemplo de una especie de azufre inhibidora de corrosión. La sulfuración como fuente de corrosión se ha detallado anteriormente. Aunque el proceso no se comprende bien, se ha determinado que, aunque el azufre puede ser un agente anticorrosivo eficaz en pequeñas cantidades, a concentraciones suficientemente altas, se convierte en un agente causante de corrosión.

10 Se ha afirmado que los polisulfuros orgánicos (Babaian-Kibala, patente US N° 5.552.085), fosfitos orgánicos (Zetlmeisl, patente US N° 4.941.994) y ésteres de fosfato/fosfito (Babaian-Kibala, patente US N° 5.630.964) son efectivos en una fase rica en hidrocarburos contra la corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, su alta solubilidad en aceite conlleva el riesgo de contaminación de la corriente secundaria de destilado por compuestos de fósforo. A partir de la patente US 5.630.964 puede verse que los ésteres de fosfato no tratados no son efectivos en la inhibición de la corrosión (tal como puede verse en las Tablas 1 y 2 de dicha patente). En esta patente, la inhibición efectiva de la corrosión se consigue mediante un compuesto que es una combinación de polisulfuro y éster de fosfato no tratado.

15 El ácido fosfórico se ha usado principalmente en fase acuosa para la formación de una película fosfato/complejo de hierro sobre superficies de acero para la inhibición de la corrosión u otras aplicaciones (Coslett, patente británica 8.667, patentes US N° 3.132.975, 3.460.989 y 1.872.091). Se ha informado también del uso de ácido fosfórico en ambientes no acuosos a alta temperatura (petróleo) con propósitos de mitigación de incrustaciones (patente US N° 3.145.886).

20 Sigue existiendo una necesidad continua de desarrollar opciones innovadoras para mitigar la corrosividad de los crudos ácidos a un menor coste. Esto es especialmente cierto en los tiempos de bajos márgenes de refinación y alta disponibilidad de crudos corrosivos a partir de fuentes tales como Europa, China, África e India. La presente invención aborda esta necesidad.

25 En vista de lo indicado anteriormente, existe la necesidad de proporcionar una composición aditiva alternativa que sea antiincrustaciones y que sea menos ácida para proporcionar una inhibición de corrosión por ácido nafténico a alta temperatura efectiva, que supere las desventajas de las composiciones de la técnica anterior.

Sumario

La presente invención proporciona un procedimiento y un uso según se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de la invención

30 La presente invención usa el siguiente compuesto reaccionado para su uso como inhibidor de corrosión para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura. Este compuesto reaccionado se obtiene mediante la reacción de alcohol con pentóxido de fósforo seguido de una reacción con compuestos de oxirano seleccionados de entre el grupo que consiste en óxidos de butileno, óxidos de etileno y óxidos de propileno y otros compuestos semejantes tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

35 La relación molar de P_2O_5 a alcohol es preferentemente 1 mol de P_2O_5 a de 1 a 10 moles de alcohol y preferentemente 1 mol de P_2O_5 a de 1 a 7 moles de alcohol.

40 El inventor de la presente invención ha descubierto sorprendentemente que un éster de fosfato, reaccionado por compuestos de oxirano, tal como óxido de butileno, tiene un contenido de fósforo más bajo, una baja acidez y una naturaleza antiincrustante, y proporciona un control muy eficaz y mejorado de la corrosión por ácido nafténico, en comparación con el uso de solo éster de fosfato no tratado.

El nuevo aditivo se prepara en dos etapas básicas.

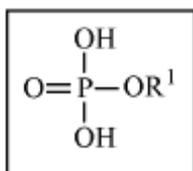
45 1. El alcohol se hace reaccionar con pentóxido de fósforo (el compuesto de reacción resultante es un aditivo de la técnica anterior usado comercialmente usado en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico). La reacción puede llevarse a cabo usando diversas relaciones molares de alcohol y pentóxido de fósforo. El compuesto de reacción resultante es un éster de fosfato. Este compuesto de reacción es de naturaleza altamente ácida.

2. El compuesto de reacción resultante, de la etapa 1, se hace reaccionar adicionalmente con compuestos de oxirano, tal como óxido de butileno. De manera alternativa, pueden usarse también los otros óxidos

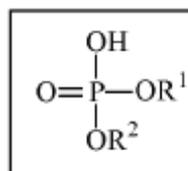
comunes, tales como óxido de etileno u óxido de propileno o cualquier otro compuesto de oxirano. El compuesto de reacción resultante obtenido después de esta etapa N° 2 es éster de fosfato tratado con óxido de butileno.

5 Cabe señalar que, durante la síntesis de ésteres de fosfato, en la que se usan alcohol y pentaóxido de fósforo, el compuesto resultante contiene una mezcla de mono-, di- y tri- fosfato y se forman muchos otros compuestos de fósforo. Las estructuras I y II típicas, respectivamente, de éster mono- y di- fosfato se muestran a continuación.

10



I



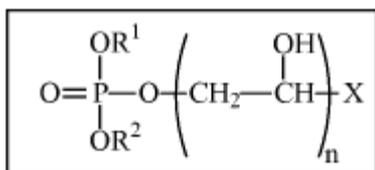
II

en las que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en restos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y R¹ y R² pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

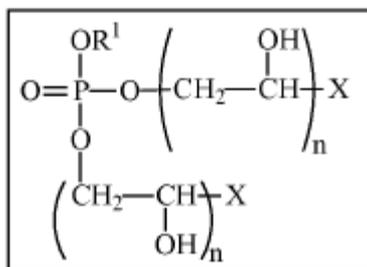
15

Esta mezcla contiene predominantemente mono- y di- fosfatos y otros compuestos de fósforo que son de naturaleza ácida y se espera que participen en la reacción con los compuestos de oxirano, tales como óxido de butileno, óxido de etileno y óxido de propileno posiblemente produciendo éster fosfato. A continuación, se muestran las estructuras A o B típicas, respectivamente, de éster mono- y di- fosfato reaccionado con óxidos.

20



A



B

25

en las que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en restos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y R¹ y R² puede ser idénticos o diferentes entre sí, X es H, CH₃ o C₂H₅; y n puede variar de 1 a 20.

Cabe señalar que las etapas mencionados anteriormente pueden entenderse mejor con referencia a los ejemplos correspondientes.

30

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

35

Estas etapas del procedimiento se explican a continuación:

40

- calentar el hidrocarburo que contiene ácido nafténico para vaporizar una parte del hidrocarburo;
- permitir que los vapores de hidrocarburo se eleven en una columna de destilación;
- condensar una parte de los vapores de hidrocarburo que pasan a través de la columna de destilación para producir un destilado;
- añadir al destilado, de 1 a 2.000 ppm, por ejemplo, de éster de fosfato tratado con óxido de butileno, que es el aditivo requerido de la presente invención;

- e) permitir que el compuesto aditivo que contiene destilado de la etapa (d) entre en contacto sustancialmente con todas las superficies metálicas de la unidad de destilación para formar una película protectora sobre dicha superficie, de manera que dicha superficie sea inhibida contra la corrosión.

5 Es ventajoso tratar la columna de destilación, las bandejas, las tuberías de bombeo y los equipos relacionados para prevenir la corrosión por ácido nafténico, cuando los vapores condensados a partir de los fluidos de hidrocarburos destilados entran en contacto con el equipo metálico a temperaturas superiores a 200°C, y preferentemente 400°C. El aditivo se añade generalmente al destilado condensado y se permite que el destilado condensado entre en contacto con las superficies metálicas de la columna de destilación, la empaquetadura, las bandejas, las tuberías de bombeo y el equipo relacionado a medida que el destilado condensado pasa por la columna y al interior de la vasija de destilación. El destilado puede recogerse también como producto. Los inhibidores de corrosión de la presente invención permanecen en el producto recogido resultante.

10 En la práctica comercial, los aditivos de la presente invención pueden añadirse a un retorno de destilado para controlar la corrosión en una bandeja de extracción y en la empaquetadura de la columna, mientras que puede añadirse una segunda inyección a un retorno de aceite en aerosol inmediatamente debajo de las bandejas de extracción para proteger la empaquetadura de la torre y las bandejas debajo de la bandeja de extracción de destilado. La posición en la que se añade el aditivo de la invención no es tan crítica, siempre que se añada al destilado que posteriormente se devuelve a la vasija de destilación, o que contacte con las superficies interiores metálicas de la columna de destilación, las bandejas, las tuberías de bombeo y los equipos relacionados.

15 A continuación, se explica el procedimiento de uso del aditivo de la presente invención para conseguir la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura, con la ayuda de ejemplos y tablas.

20 **Ejemplo 1**

En un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos, limpio, mantenido en un baño de aceite a 30°C, se cargaron 733,4 g de 2-etil-hexanol y se inició una purga de gas nitrógeno. Se añadió una cantidad total de 266,5 g de pentóxido de fósforo al matraz en seis partes. Se observó exotermia después de la adición de pentóxido de fósforo al matraz. Una vez completada la adición de pentóxido de fósforo, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 99°C y esta temperatura se mantuvo durante cuatro horas.

La mezcla de reacción se enfrió a 30°C-35°C, se filtró y se analizaron el índice de acidez y el contenido de fósforo mediante el procedimiento de plasma inductivo acoplado (ICP).

30 Se encontró que el índice de acidez estaba comprendido en el intervalo de 280 a 330 mg de KOH/gm. El índice de acidez típico fue de 308 mg de KOH/g. El contenido de fósforo estaba comprendido en el intervalo del 10 al 12%. El valor típico del contenido de fósforo fue del 11,65%. La mezcla de reacción resultante del Ejemplo 1 es un aditivo de la técnica anterior para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Los resultados de los experimentos del Ejemplo 1 se proporcionan en la Tabla 1.

35 **Ejemplo 2**

En un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos, limpio, mantenido en un baño de aceite a 30°C, se cargaron 200 g de la mezcla de reacción del Ejemplo 1. En esta mezcla de reacción se añadieron lentamente 150 g de óxido de butileno. Se observó exotermia y la temperatura se mantuvo por debajo de 40°C hasta que se completó la adición de una cantidad completa de 150 g de óxido de butileno. Las muestras de la mezcla química resultante se tomaron de manera intermitente y se analizaron para determinar el índice de acidez. La reacción se continuó hasta que el índice de acidez fue de 10 mg de KOH/g.

40 La mezcla de reacción resultante se calentó a continuación a una temperatura de 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas.

La mezcla de reacción resultante se enfrió a 30°C-35°C, se filtró y se analizaron el índice de acidez y el contenido de fósforo, mediante el procedimiento ICP.

45 Se encontró que el índice de acidez era menor de 10 mg de KOH/gm. El índice de acidez típico fue de 1 mg de KOH/gm. El contenido de fósforo estaba comprendido en el intervalo del 5 al 7%. El valor típico del contenido de fósforo fue del 6,53%. La mezcla de reacción resultante del Ejemplo 2 se usa como el aditivo de la para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Los resultados de los experimentos del Ejemplo 2 se proporcionan en la Tabla 1.

50

Ejemplo 3

En un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos, limpio, mantenido en un baño de agua a 30°C, se cargaron 486 g de 2-etil-hexanol y se inició una purga de gas nitrógeno. Se añadió una cantidad total de 265 g de pentóxido de fósforo al matraz en seis partes. Se observó exotermia después de la adición de pentóxido de fósforo al matraz.
 5 Una vez completada la adición de pentóxido de fósforo, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 99°C y esta temperatura se mantuvo durante cuatro horas.

La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente de 30°C, se filtró y se analizaron el índice de acidez y el contenido de fósforo mediante el procedimiento ICP.

Se encontró que el índice de acidez estaba comprendido en el intervalo de 320 a 350 mg de KOH/gm. El índice de acidez típico fue de 331 mg de KOH/g. El contenido de fósforo estaba comprendido en el intervalo del 14 al 16%. El valor típico del contenido de fósforo fue del 15,408%. La mezcla de reacción resultante del Ejemplo 3 es un aditivo de la técnica anterior para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Los resultados de los experimentos del Ejemplo 3 se proporcionan en la Tabla 1.
 10

Ejemplo 4

En un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos, limpio, mantenido en un baño de agua a 30°C, se cargaron 100 g de la mezcla de reacción del Ejemplo 3. A esta mezcla de reacción, se añadieron lentamente 88 g de óxido de butileno. Se observó exotermia y la temperatura se mantuvo por debajo de 40°C hasta que se completó la adición de una cantidad completa de 88 g de óxido de butileno. Las muestras de la mezcla química resultante se tomaron de manera intermitente y se analizaron para determinar el índice de acidez. La reacción continuó hasta que el índice de acidez fue de 10 mg de KOH/g.
 15
 20

La mezcla de reacción resultante se calentó a continuación a una temperatura de 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas.

La mezcla de reacción resultante se enfrió a temperatura ambiente de 30°C, se filtró y se analizaron el índice de acidez y el contenido de fósforo, mediante ICP.

Se encontró que el índice de acidez era menor de 10 mg de KOH/gm. El índice de acidez típico fue de 6,8 mg de KOH/g. El contenido de fósforo estaba comprendido en el intervalo del 7 al 9%. El valor típico del contenido de fósforo fue del 8,19%. La mezcla de reacción resultante del Ejemplo 4 se usa como el aditivo de la invención para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. Los resultados de los experimentos del Ejemplo 4 se proporcionan en la Tabla 1.
 25

Ejemplo 5Ensayo de corrosión por ácido nafténico a alta temperatura

En este ejemplo, se ensayaron diversas cantidades de aditivos preparados según los Ejemplos 1 a 4 para determinar la eficacia de inhibición de corrosión en muestras de acero en un aceite caliente que contenía ácido nafténico. Se usó un ensayo de inmersión, con pérdida de peso, para evaluar la eficacia del compuesto de la invención en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a una temperatura de 290°C. Se usaron diferentes dosis de compuestos aditivos de la invención, tal como se muestra en la Tabla 1.
 35

Se llevó a cabo un ensayo estático sobre una muestra de acero sin usar ningún aditivo. Este ensayo proporcionó una lectura de ensayo sin aditivo.

El aparato de reacción consistió en un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos, de un litro, equipado con condensador de agua, tubo purgador de N₂, cavidad para termómetro con termómetro y varilla agitadora. Se cargaron en el matraz 600 g (aproximadamente 750 ml) de aceite de hidrocarburo de parafina (D - 130) con fracciones que hervían por encima de 290°C. Se inició la purga de gas N₂ con un caudal de 100 cc/minuto y la temperatura se elevó a 100°C, cuya temperatura se mantuvo durante 30 minutos.
 40

En diferentes experimentos, se usaron compuestos aditivos de los Ejemplos 1 a 4 para determinar su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico. La mezcla de reacción después de la adición del compuesto aditivo se agitó durante 15 minutos a una temperatura de 100°C. Después de retirar el agitador, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 290°C. Se sumergió una muestra de acero al carbono CS 1010 con pérdida de peso previamente pesado con dimensiones de 76 mm x 13 mm x 1,6 mm. Después de mantener esta condición durante entre 1 hora y 1,5 horas, se añadieron 31 g de ácido nafténico (grado comercial con un índice de acidez de 230 mg
 45

de KOH/g) a la mezcla de reacción. Se recogió una muestra de un gramo de peso de mezcla de reacción para la determinación del índice de acidez, que se encontró que era aproximadamente de 11,7. Esta condición se mantuvo durante cuatro horas. Después de este procedimiento, la muestra de metal se retiró, se eliminó el exceso de aceite y se eliminó el exceso de producto de corrosión de la superficie del metal. A continuación, se pesó la muestra de metal y se calculó la tasa de corrosión en milésimas por año.

Cálculo de la eficiencia de inhibición de corrosión

A continuación, se proporciona el procedimiento usado para el cálculo de la eficiencia de inhibición de corrosión. En este cálculo, la eficiencia de inhibición de corrosión proporcionada por el compuesto aditivo se calcula comparando la pérdida de peso debida al aditivo con la pérdida de peso de la muestra sin aditivo (sin ningún aditivo).

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

Las magnitudes calculadas se introducen en la Tabla - 1 en las columnas apropiadas.

Ejemplo 6

Ensayo dinámico de corrosión de ácido nafténico a alta temperatura:

El ensayo dinámico se llevó a cabo usando medios giratorios provistos en el autoclave con temperatura controlada y se llevó a cabo usando muestras de acero. Se usó un ensayo de pérdida de peso por inmersión dinámica de muestra para evaluar la eficacia del compuesto de la invención en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a una temperatura de 260°C bajo condiciones dinámicas. En este ejemplo, se ensayaron diversas cantidades de un aditivo aproximadamente al 50% o puro preparado según los Ejemplos 1 a 4. Se realizó un ensayo dinámico sobre una muestra de acero sin usar ningún aditivo. Este ensayo proporcionó una lectura de ensayo sin aditivo.

Los siguientes equipos y materiales de ensayo se usaron en el ensayo de corrosión dinámica:

1. Autoclave de temperatura controlada
2. Muestras de acero al carbono CS 1010 de pérdida de peso pesadas previamente con dimensiones de 76 mm x 13 mm x 1,6 mm.
3. Medios para girar la muestra.

Material:

1. El ácido nafténico se añadió externamente para proporcionar un número de neutralización de ácido de aproximadamente 12 mg/KOH/gm.
2. Gas nitrógeno en el espacio de vapor.

Dos muestras de acero al carbono pesadas previamente se sujetaron a los medios giratorios del autoclave. El ensayo dinámico se realizó a aproximadamente 260°C durante aproximadamente 6 horas. Después del ensayo, se retiraron las muestras, se eliminó el exceso de aceite, se eliminó el exceso de producto de corrosión desde la superficie de las muestras. A continuación, las muestras se pesaron y se calculó la tasa de corrosión como milésimas/año. Los resultados de este ensayo dinámico se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1:

Producto de reacción resultante del Ejemplo	Contenido típico de fósforo%	Dosis total de aditivo (ppm)	Dosis activa de aditivo (ppm)	Pérdida de peso en mg	MPY	% de eficiencia
Ejemplo 1 (técnica anterior)	11,65	100	100	10,9	55	86,4
		50	50	42,3	212	47,4
Ejemplo 2 (aditivo de la invención)	6,53	75	75	3,4	17	95,8
		50	50	13,8	69	82,8
Ejemplo 3 (técnica anterior)	15,408	100	100	7,1	36	91,2
		50	50	39,9	200	50,4
Ejemplo 4 (Aditivo de la invención)	8,19	50	50	5,9	30	92,7
		25	25	25,2	126	68,7
Sin aditivo	0	0	0	80,4	402	N/A

Tabla 2: Ensayo de autoclave (Ejemplo 6)

Producto	Dosis total de aditivo (ppm)	Dosis activa de aditivo ppm	Contenido típico de fósforo (%)	Fósforo activo, ppm*	Pérdida de Mg después del ensayo	MPY después del ensayo	% de eficiencia después del ensayo
Sin aditivo	--	--		--	43,1	143,8	--
Ejemplo 1	500	500	11,65	58,25	9,3	31,0	76,1
Ejemplo 2	500	500	6,53	32,65	3,1	10,34	92,8
Ejemplo 3	500	500	15,40	77,04	7,25	24,2	83,2
Ejemplo 4	500	500	8,19	40,95	1,4	4,7	96,7
Ejemplo 4	250	250	8,19	20,48	3,67	12,24	91,5
Fosfato de tributilo	500	500	11,6	58,0	38,05	127	11,7
Tris 2 Fosfato de etilhexilo	500	500	7,0	35	40,89	136,4	5,10

* La columna indica fósforo activo en el sistema.

Ejemplo 7Tendencia a la incrustación de los aditivos inhibidores de corrosión

5 La tendencia a la incrustación de cada uno de los aditivos de la invención y de los aditivos de la técnica anterior se determinó calentando una solución al 1% de cada aditivo en el aceite a 290°C durante dos horas. Las observaciones con respecto a la formación de precipitados se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Aditivo	Observación con respecto a la formación de precipitados
Ejemplo 1	Precipitación fuerte
Ejemplo 2	Formación de sólidos ligeros
Ejemplo 3	Precipitación fuerte
Ejemplo 4	Formación de sólidos ligeros
Fosfato de tributilo	Solución completamente nebulosa

Discusión detallada acerca de los resultados experimentales:

10 La discusión detallada proporcionada a continuación, con respecto a los resultados experimentales, presentados en las Tablas 1 a 3, para diferentes experimentos descritos en los Ejemplos 1 a 6, explica la alta efectividad del compuesto aditivo de la presente invención, en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura. El inventor de la presente invención ha encontrado sorprendentemente que, incluso con la reducción en la cantidad de dosificaciones usadas de los componentes activos del compuesto aditivo de la invención en comparación con la cantidad de dosificaciones de compuestos aditivos de la técnica anterior, se obtiene una alta efectividad en la inhibición de la corrosión.

15 Discusión detallada de los resultados experimentales proporcionados en la Tabla 1

20 Se observa que en los Ejemplos 1 y 3, en los que se usaron compuestos aditivos de la técnica anterior, con cantidades de dosificación activas de 100 ppm de compuesto aditivo, en cada caso, que tienen un porcentaje de contenido de fósforo típico de 11,65 y 15,408, respectivamente, y el porcentaje de eficiencia de inhibición de corrosión fue respectivamente 86,4 y 91,2. En los mismos ejemplos, al reducir las cantidades de dosificación activa a 50 ppm de compuesto aditivo en cada caso con los mismos porcentajes de contenido de fósforo mencionados anteriormente, la eficiencia porcentual correspondiente de inhibición de corrosión, se redujo respectivamente a 47,4 y 50,4.

25 Al comparar los resultados mencionados anteriormente acerca de la efectividad de los aditivos de la técnica anterior, se observa en los Ejemplos 2 y 4, en los que los compuestos aditivos de la invención se usan para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, que se obtienen mayores eficiencias de inhibición de la corrosión usando cantidades de dosificación más bajas, proporcionando también menores porcentajes de contenido de fósforo, tal como se muestra a continuación.

30 En el ejemplo 2, además de proporcionar un menor contenido porcentual de fósforo de 6,53, en cada caso, el uso de cantidades de dosificación activas del compuesto aditivo de la invención de 75 ppm y 50ppm, las eficiencias porcentuales correspondientes de inhibición común fueron respectivamente 95,8 y 85,8.

En el Ejemplo 4, además de proporcionar un contenido de fósforo porcentual un poco más alto de 8,19, en cada caso, con el uso de cantidades de dosificación activas incluso reducidas del compuesto aditivo de la invención de 50 ppm y 25 ppm, las eficiencias porcentuales correspondientes de inhibición de corrosión fueron respectivamente 92,7 y 68,7 respectivamente.

35 Discusión detallada de los resultados experimentales proporcionados en la Tabla 2

Se observa que, mediante el uso de los procedimientos de los Ejemplos 1 y 3, en los que los compuestos aditivos de la técnica anterior se usaron con cantidades de dosificación activas de 500 ppm de compuesto aditivo, en cada

caso, el porcentaje de contenido de fósforo típico fue respectivamente de 11,65 y 15,408, y la eficiencia porcentual de inhibición de corrosión fue respectivamente 76,1 y 83,2.

5 Se observa también que, mediante el uso de un compuesto aditivo de tributil fosfato de la técnica anterior, con una cantidad de dosificación activa de 500 ppm, con un contenido de fósforo típico del 11,6%, la eficacia porcentual de inhibición de la corrosión fue solo del 11,7%.

De manera similar, se observa que, mediante el uso de un compuesto aditivo de la técnica anterior de Tris 2 etil hexil fosfato, con una cantidad de dosificación activa de 500 ppm con un contenido de fósforo típico del 7%, la eficiencia porcentual de inhibición común fue solo del 5,1%.

10 Al comparar los resultados mencionados anteriormente sobre la efectividad de los aditivos de la técnica anterior, se observa, mediante el uso de los procedimientos de los Ejemplos 2 y 4, en los que los compuestos aditivos de la invención se usaron para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico, que se obtuvieron mayores eficiencias de inhibición de corrosión del 92,8% y 96,7% respectivamente usando las mismas cantidades de dosificación activas de 500 ppm en cada caso, junto con los porcentajes de contenido de fósforo típicos, de 6,53% y 8,19% respectivamente.

15 Mediante el uso del procedimiento del Ejemplo 4 junto con la provisión de un porcentaje de contenido de fósforo típico de 8,19, con el uso de una cantidad de dosificación activa incluso reducida de 250 ppm de compuesto aditivo de la invención, la eficiencia porcentual correspondiente de inhibición de corrosión fue del 91,5%.

Discusión detallada de los resultados experimentales proporcionados en la Tabla 3

20 Con referencia a la Tabla 3, se observa claramente a partir de los resultados de los Ejemplos 2 y 4, que el uso de los compuestos aditivos de la invención condujo a una formación de sólidos muy leve, mientras que en el caso de los Ejemplos 1 y 3, el uso de los compuestos aditivos de la técnica anterior condujo a fuertes precipitaciones, lo que podría conducir a fuertes incrustaciones de los equipos. De manera similar, el uso de aditivo de tributil fosfato de la técnica anterior condujo también a una solución completamente turbia.

25 Todos estos detalles discutidos anteriormente enfatizan claramente el hecho de que, en comparación con los compuestos aditivos de la técnica anterior, el compuesto aditivo de la invención de la presente invención proporciona una mejor eficacia de inhibición de corrosión junto con un menor porcentaje de contenido de fósforo (y, por lo tanto, un menor valor ácido) y dosificaciones más bajas de compuesto aditivo de la invención activa (haciéndolo de esta manera más económico). El compuesto aditivo de la invención es también antiincrustaciones, ya que conduce a una formación de sólidos muy ligera.

Discusión de características distintivas de la invención actual

De esta manera, se observa que el compuesto aditivo de la presente invención usado para la inhibición de corrosión tiene las siguientes características distintivas importantes, en comparación con la técnica anterior.

35 1) El inventor de la presente invención, después de una extensa experimentación, ha encontrado sorprendentemente que el compuesto aditivo usado por el inventor es altamente efectivo en la inhibición de la corrosión a alta temperatura, tal como muestran los resultados experimentales proporcionados en las Tablas 1 y 2.

40 2) Otra característica distintiva 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. Se sabe que los ésteres de fosfato de la técnica anterior tienen tendencia a descomponerse, incluso a temperaturas más bajas, para formar ácidos fosfóricos, que se desplazan adicionalmente a lo largo de la corriente de hidrocarburos y reaccionan con las superficies metálicas de los equipos, tal como el empaquetamiento de la columna de destilación, para formar fosfato de hierro sólido. Estos sólidos tapan los orificios de los equipos y conducen, por lo tanto, a incrustaciones en la columna de destilación (consúltase la Tabla 3).

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

3) El compuesto de la invención es muy eficaz en la inhibición de la corrosión, incluso cuando se usa en cantidades de dosificación mucho más bajas, en comparación con los compuestos de la técnica anterior.

4) La eficacia de la inhibición de la corrosión se consigue mediante el aditivo de la presente invención, a bajas concentraciones de fósforo (en comparación con los aditivos de la técnica anterior). Esto es muy

ventajoso ya que el fósforo es venenoso para el rendimiento de los catalizadores usados en otras unidades aguas abajo.

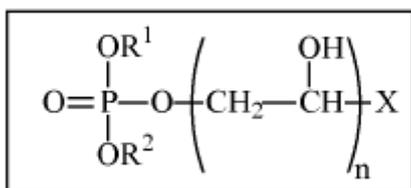
- 5) El compuesto de la invención tiene un potencial extremadamente bajo de incrustaciones, tal como se explica en la Tabla 3.
- 5
- 6) El aditivo de la invención muestra un rendimiento mucho mejor al proporcionar mayores eficiencias en comparación con otros aditivos de la técnica anterior, como los trialquil fosfatos, tales como tributil fosfato, tris 2 etil hexil fosfato.
 - 7) El compuesto de la invención es un aditivo inhibidor de corrosión de bajo coste, en comparación con el aditivo de la técnica anterior.
- 10
- Puede observarse que se ha comprobado la eficacia de los inhibidores de la presente invención para el petróleo que contiene ácido nafténico, pero estos son adecuados para petróleo que contiene ácido nafténico y compuestos de azufre.

REIVINDICACIONES

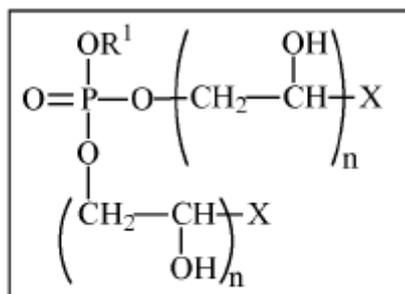
1. Procedimiento de inhibición de la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura de la superficie metálica de una unidad de procesamiento de hidrocarburos de una planta petroquímica, usada para procesar una corriente que contiene ácido nafténico, en el que dicha unidad de procesamiento comprende columnas de destilación, decapantes, bandejas, tuberías de bombeo y equipos relacionados, y en el que el procedimiento comprende las etapas de:
- a. calentar dicho hidrocarburo que contiene ácido nafténico para vaporizar una parte de dicho hidrocarburo;
 - b. condensar una parte de los vapores de hidrocarburo, pasando a través de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, para producir un destilado condensado;
 - 10 c. añadir a dicho destilado, antes de que dicho destilado condensado se devuelva a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos o se recoja como un producto, de 1 a 2.000 ppm de un éster de fosfato tratado con oxirano en una cantidad efectiva para la inhibición de la corrosión, que puede formar una mezcla de reacción;
 - 15 d. permitir que dicha mezcla de reacción entre en contacto con dicha superficie metálica de dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos para formar una película protectora sobre dicha superficie, de manera que dicha superficie sea inhibida contra la corrosión; y
 - e. permitir que dicho destilado condensado vuelva a dicha unidad de procesamiento de hidrocarburos, o que sea recogido como dicho producto;

20 en el que dicho éster de fosfato tratado con óxido se obtiene haciendo reaccionar un éster de fosfato con un compuesto oxirano seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de butileno, óxido de etileno y óxido de propileno, y una combinación de los mismos que produce dicho éster de fosfato tratado con óxido que tiene una mezcla de compuestos de fórmulas estructurales A y B,

25



A



B

30

en las que cada uno de R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en restos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

R¹ y R² pueden ser idénticos o diferentes entre sí,

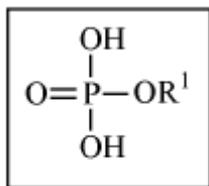
35

X es H, CH₃ o C₂H₅; y

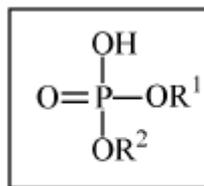
n es 1,

en el que dicho éster fosfato contiene al menos una mezcla de compuestos de fórmulas estructurales I y II,

5



I



II

en las que cada R¹ y R² se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en restos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

R¹ y R² pueden ser idénticos o diferentes entre sí,

10 en el que dicho éster de fosfato se obtiene como una mezcla de reacción de la reacción de un alcohol con un pentaóxido de fósforo.

2. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicha corriente incluye petróleo, materia prima y corriente de hidrocarburos y/o fracciones de los mismos.

15 3. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho aditivo eficaz tiene una acidez que varía de 1 mg de KOH/gm a 20 mg de KOH/gm según se determina mediante la titulación de muestras frente a KOH alcohólico normal.

4. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho aditivo eficaz tiene contenidos de fósforo que varían del 0,5% al 9% de dicho aditivo eficaz.

20 5. Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en el que se usan relaciones molares de dicho pentóxido de fósforo y dicho alcohol, de manera que la relación molar de dicho pentóxido de fósforo a dicho alcohol es 1 mol de dicho pentóxido de fósforo a de 1 a 10 moles de dicho alcohol y 1 mol de dicho pentóxido de fósforo a de 1 a 7 moles de dicho alcohol.

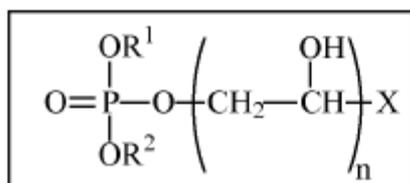
6. Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, en el que la dosificación activa de dicho aditivo es de 1 a 2.000 ppm.

25 7. Procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, en el que dicho compuesto de oxirano es óxido de butileno.

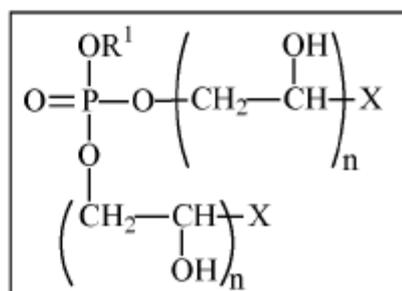
8. Uso de un aditivo de éster de fosfato tratado con oxirano para inhibir la corrosión por ácido nafténico a alta temperatura de la superficie metálica de la unidad de procesamiento de hidrocarburos de una planta petroquímica, usada para procesar una corriente que contiene ácido nafténico, en el que dicha unidad de procesamiento comprende columnas de destilación, separadores, bandejas, tuberías de bombeo y equipos relacionados;

30 en el que dicho éster de fosfato tratado con óxido se obtiene haciendo reaccionar un éster de fosfato con un compuesto de oxirano seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de butileno, óxido de etileno y óxido de propileno, y una combinación de los mismos que produce dicho éster de fosfato tratado con óxido que tiene una mezcla de compuestos de fórmulas estructurales A y B

35



A



B

40

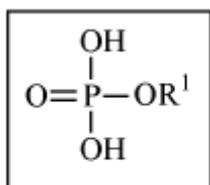
en las que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en restos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

R^1 y R^2 pueden ser idénticos o diferentes entre sí,

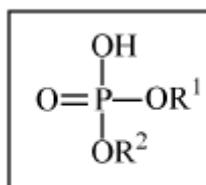
X es H, CH_3 o C_2H_5 ; y

5 n es 1,

en el que dicho éster fosfato contiene al menos una mezcla de compuestos de fórmulas estructurales I y II



I



II

10

en las que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en restos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y

15 R^1 y R^2 pueden ser idénticos o diferentes entre sí,

en las que dicho éster de fosfato se obtiene como una mezcla de reacción de la reacción de un alcohol con un pentaóxido de fósforo.