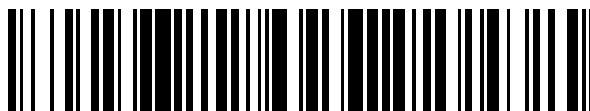


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 455**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)

C10G 7/10 (2006.01)

C08F 8/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2009 PCT/IB2009/053736**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10023628**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09774729 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 2326676**

54 Título: **Un aditivo polimérico novedoso eficaz para inhibir la corrosión por ácido nafténico y procedimiento para el uso del mismo**

30 Prioridad:

26.08.2008 IN MU17912008

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

11.11.2020

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:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 792 455 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un aditivo polimérico novedoso eficaz para inhibir la corrosión por ácido nafténico y procedimiento para el uso del mismo

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al campo de la inhibición de corrosión de metales en hidrocarburos ácidos calientes, en la que la acidez deriva de la presencia de ácido nafténico.

Particularmente, la presente invención se refiere al aditivo polimérico para la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a altas temperaturas y al procedimiento del uso del aditivo polimérico propuesto para inhibir la corrosión por ácido nafténico.

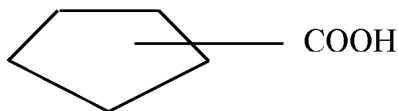
- 10 Más particularmente, se refiere al aditivo polimérico para inhibir corrosión por ácido nafténico a altas temperaturas, en la que dicho aditivo polimérico es éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno u óxido derivado del fosfato de éster polimérico de éster succinato de poliisobutileno.

Antecedentes de la invención

- 15 Es ampliamente sabido en la técnica que el procesamiento del petróleo crudo y sus diversas fracciones han provocado daños a las tuberías y otro equipo asociado debido a la corrosión por ácido nafténico. Estos son corrosivos para el equipo que se usa para destilar, extraer, transportar y procesar el petróleo.

- La dificultad observada en resolver problemas de corrosión por ácido nafténico es que es principalmente difícil tener acceso a su concentración en el petróleo crudo, el cual se estima ahora como un Número Total de Ácido (TAN) o Número de Neutralización. Hablando generalmente, la corrosión por ácido nafténico se produce cuando el petróleo
20 que se procesa tiene un número de neutralización o número total de ácido (TAN), expresado como los miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos en una muestra de un gramo, por encima de 0,2.

- Como se usa comúnmente, el ácido nafténico es un término colectivo para determinados ácidos orgánicos, los cuales consisten predominantemente en ácidos monocíclicos o bicíclicos carboxílicos con un intervalo de ebullición entre 175 °C y 345 °C y presentes en diversos petróleos crudos. Aunque pueda haber presentes cantidades menores de ácidos
25 orgánicos, se entiende que la mayoría de ácidos en el crudo basado en nafténico son nafténicos en su naturaleza, es decir, con un anillo saturado como estructura como sigue:



- Los ácidos tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas durante la destilación del petróleo crudo en diversas localizaciones incluyendo la tubería del horno, los tubos de transferencia, la parte interna de la torre de fraccionamiento, las columnas de abastecimiento y reflujo, los intercambiadores de calor, el fondo de la bandeja y los condensadores, y corroen dichas localizaciones de la columna.

- El peso molecular del ácido nafténico puede extenderse a lo largo de un amplio intervalo. Sin embargo, la mayoría del ácido nafténico del petróleo crudo se encuentra en el gasóleo y el aceite lubricante ligero. El comportamiento corrosivo y las propiedades físicas del ácido nafténico varían con los cambios en el peso molecular y la fuente del petróleo
35 crudo. Por lo tanto, el inhibidor de corrosión adecuado para un petróleo crudo que contiene ácido nafténico puede no ser adecuado para otro tipo de petróleo crudo que contenga ácido nafténico.

- Además, la corrosión de los ácidos nafténicos se informa ser excepcionalmente grave en presencia de compuestos de sulfuro, tales como el sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, azufre elemental, sulfuros, disulfuros, polisulfuros y tiofenoles. La corrosión por ácido nafténico también se ha informado que se produce en el acero de carbono o en tubos del horno de acero ferrítico y los fondos de las torres. Las aleaciones que emplean desde el 1,25 % de Cr al 12 % de Cr, o quizá cantidades incluso más altas desafortunadamente muestran poca o nula resistencia a la corrosión por ácido nafténico. El acero inoxidable austenítico que contiene al menos el 2,5 % de molibdeno se propone para compensar los efectos corrosivos del azufre y el ácido nafténico, que no parece ser rentable [patente US 5.630.964].

- También se sabe que los hidrocarburos que contienen ácido nafténico/petróleo crudo/materias primas cuando están en una temperatura entre 200 °C y 400 °C, la acción corrosiva del ácido nafténico es grave. La corrosión por ácido nafténico tiene lugar a bajas temperaturas, pero la corrosión en el intervalo de temperatura que varía de aproximadamente 200 °C a 400 °C es grave y, por lo tanto, ha llamado más la atención.

- Los problemas de corrosión asociados a los constituyentes del ácido nafténico y los compuestos de azufre en petróleos crudos y operaciones de refinería de petróleo han sido reconocidos durante muchos años. Como se ha dicho, dicha corrosión es particularmente grave en unidades de destilación atmosférica y al vacío a intervalos de temperatura que varían de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C, lo que confirma que la corrosión por ácido nafténico

es altamente dependiente en la temperatura.

Se ha observado que a temperaturas elevadas, los inhibidores de corrosión demuestran poca estabilidad térmica y se descomponen y se depositan en las superficies del reactor/la unidad de destilación, y por lo tanto provocan problemas de obstrucción. Por lo tanto, el inhibidor de corrosión que sea térmicamente estable a altas temperaturas y no se descompondría ni depositaría en las superficies del reactor/la unidad de destilación sería una elección ideal en la industria.

Otros factores que contribuyen a la actividad corrosiva del ácido nafténico presente en el petróleo crudo o materia prima a tratar incluyen:-

- a) la cantidad de ácido nafténico presente en el petróleo crudo o materia prima a tratar;
- b) la concentración de compuestos de azufre presentes en el petróleo crudo o materia prima a tratar;
- c) los contenidos de fósforo presentes en el petróleo crudo o materia prima a tratar y en el inhibidor de corrosión empleado para inhibir la corrosión; y
- d) la acidez del petróleo crudo o la materia prima a tratar y el inhibidor de corrosión empleado para inhibir la corrosión.

Las concentraciones de ácido nafténico y compuestos de azufre presentes en el petróleo/materia prima/corrientes de hidrocarburo [corriente], generalmente, no pueden controlarse, por lo tanto, cualquier inhibidor de corrosión que ha de usarse para inhibir la corrosión por ácido nafténico debe ser capaz de controlar la corrosión de esas cantidades de ácido nafténico y compuestos de azufre presentes en la corriente. Generalmente, estos aspectos se cuidan empleando suficientes cantidades del inhibidor de la corrosión. Sin embargo, uno no preferirá el inhibidor si sus cantidades más altas provocan otras desventajas como en el caso de los inhibidores que contienen fósforo descritos a continuación en el presente documento.

Además, la corrosión por ácido nafténico se torna excepcionalmente grave en presencia de compuestos de azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno.

Por lo tanto, el inhibidor de corrosión ideal será el uno que pueda ser eficaz para concentraciones posibles de ácido nafténico así como compuestos de azufre. Si ha de emplearse su cantidad más alta, entonces no deberá provocar otras desventajas asociadas.

El contenido de fósforo del petróleo crudo o la materia prima que será tratada y la del inhibidor de corrosión se sabe que deteriora la función de diversos catalizadores o tienden a envenenar los catalizadores que se usan para tratar el petróleo crudo/materia prima/corrientes de hidrocarburo, por ejemplo, en hidrotratadores de lecho fijado y unidades de hidrocrackeo. Este problema, por lo tanto, es más grave cuando mayores cantidades de inhibidores de corrosión con fósforo se emplean para contrarrestar concentraciones más altas de ácido nafténico. Los procesadores de petróleo crudo, por lo tanto, siempre tienen el dilema de usar los inhibidores que contienen fósforo, debido a que los problemas asociados a los mismos pueden volver el procedimiento global ineficaz y comercialmente inviable.

Los problemas de los inhibidores de corrosión que contienen fósforo pueden superarse, pero empleando compuestos adicionales conocidos como estabilizantes de fosfito. Sin embargo, el uso de estabilizantes adicionales pueden volver el procedimiento en general comercialmente inviable.

Otra solución al problema de inhibidores que contienen fósforo es emplear inhibidores de corrosión sin fósforo. Sin embargo, se ha visto que estos inhibidores son, generalmente, menos eficaces en comparación con inhibidores que contienen fósforo, y por lo tanto, no son la elección preferida.

Por lo tanto, el inhibidor de corrosión ideal será el uno que comprenda cantidades menores, pero todavía eficaces de fósforo.

La acidez del petróleo crudo/materia prima/corrientes de hidrocarburo [corriente] a tratar es principalmente debido a la presencia de ácido nafténico y de compuestos de azufre, y cantidades menores de ácidos orgánicos. Como se indica anteriormente la concentración de estos compuestos, generalmente, no puede reducirse en la corriente lista para el tratamiento. Sin embargo, algunas veces la acidez de la corriente se controla combinando los aceites numerados de ácidos altos con los aceites numerados de ácidos bajos de tal manera que el número de acidez general de la corriente que será tratada se disminuya, o bien neutralizando los contenidos de ácido de la corriente que será tratada mediante un agente neutralizante adecuado, o bien al retirar los contenidos ácidos de la corriente mediante procedimientos adecuados. Puede observarse que dichos procedimientos no solo aumentan el tiempo de procesamiento, sino que también aumentan el coste de procesamiento, y por lo tanto, hacen el procedimiento altamente indeseable para fines comerciales, y por lo tanto, dichos remedios no son los preferidos.

Por lo tanto, si el inhibidor de corrosión en sí mismo, como los ésteres de fosfato alifáticos o aromáticos tienen mayor acidez, entonces tienden a reaccionar con la superficie metálica del reactor y formar sales de los mismos, como las sales de fosfato de ésteres de fosfatos alifáticos o aromáticos, los cuales a veces se depositan y provocan obstrucciones. De esta manera, dichos inhibidores que tienen mayor acidez tienen graves problemas y por lo tanto, no pueden emplearse como los inhibidores de corrosión por ácido nafténico, o al menos no pueden considerarse como

la elección preferida de la industria.

En vista de la anterior descripción, la corrosión por ácido nafténico, por lo tanto, es una preocupación para los investigadores en el campo y todavía existen intentos de encontrar inhibidores de corrosión adecuados que no solo pueden ser eficaces a temperatura elevada, particularmente dentro del intervalo de temperatura que varía de aproximadamente 200 °C a 400 °C, sino también que demuestren mayor estabilidad térmica a altas temperaturas, y no se tiene que descomponer y depositar en las superficies del reactor/unidad de destilación.

Además, el inhibidor de corrosión desarrollado debe ser eficaz para posibles concentraciones de ácido nafténico y compuestos de azufre en la corriente sin provocar desventajas asociadas; y puede comprender cantidades menores, pero eficaces de fósforo; y también en sí mismo deberá tener menor acidez o al menos no contribuir a la acidez de la corriente que será tratada de tal manera que el inhibidor desarrollado pueda ser la opción preferida de la industria.

Para el presente inventor, la necesidad de un inhibidor de corrosión adecuado que tenga las ventajas anteriores surge particularmente para tratar el petróleo crudo indio. Sin embargo, la presente invención no solo aspira desarrollar un inhibidor de corrosión para tratar petróleo crudo indio sino también tratar petróleo crudo de países como China, África y Europa, los cuales también se les ha encontrado cantidades variables de ácido nafténico.

Se han probado diversos enfoques para controlar la corrosión por ácido nafténico incluyen, como se dijo anteriormente, combinar el petróleo crudo que tiene números ácidos bajos con petróleo crudo que tiene números ácidos altos para que el número ácido en general [número de neutralización] se reduzca. Sin embargo, la mezcla no se ha informado ser exitosa en la prevención de la corrosión por ácido nafténico.

Otra opción, como se dijo, incluye la neutralización y/o la retirada de los ácidos nafténicos del petróleo crudo que se procesa, en la que el petróleo crudo se trata con colina [patente de EE.UU. N.º 4.600.518]. Incluso este enfoque no se ha encontrado ser eficaz para combatir la corrosión por ácido nafténico que es grave a temperaturas más altas y más grave en presencia de azufre.

El uso de ácidos fosfónicos de tetrahidrotiazol y ésteres de los mismos como inhibidores de incrustaciones, como inhibidores de corrosión ácida e inhibidores de corrosión generales o como biocidas se ha informado en la Pat. de EE.UU. N.º 4.443.609. El documento US'609 también informa que los ácidos fosfónicos de tetrahidrotiazol y los ésteres de los mismos pueden emplearse como intermedios que dan lugar a los inhibidores de incrustaciones al reaccionar con formaldehído/ácido fosfórico. Según el documento US'609, dichos inhibidores pueden prepararse haciendo reaccionar determinados 2,5-dihidrotiazoles con fosfito de dialquilo. Estos inhibidores pueden tener buenas propiedades de inhibición de corrosión, pero estos tienden a desintegrarse durante las aplicaciones a alta temperatura con la posible emisión de sustancias desagradables y tóxicas, por lo tanto, no son la elección preferida de la industria.

La patente de EE.UU. N.º 5.182.013 desvela el uso de polisulfuros orgánicos como potenciales inhibidores de corrosión para inhibir la corrosión por ácido nafténico. Sin embargo, los polisulfuros orgánicos se han informado ser adecuados solo hasta temperaturas de 260 °C. El inventor de la presente invención cree que dicha limitación de los polisulfuros orgánicos es debida a su escasa estabilidad térmica

La patente de EE.UU. N.º 5.630.964 trata de superar las limitaciones de la patente de EE.UU. N.º 5.182.013 con la adición deliberada de agentes sulfurados a la corriente de procedimiento que contiene fósforo, debido a que según el documento US'964, el fósforo puede formar una barrera eficaz contra la corrosión sin azufre, pero la adición de agentes de sulfurado a la corriente de procedimiento que contiene fósforo produce una película compuesta por sulfuros y fosfatos, los cuales se dice que mejoran el rendimiento del aditivo que consiste en la mezcla de éster de fosfato y el polisulfuro orgánico.

Además, el documento US'964 demuestra [Tabla II del Ejemplo 2] que si uno trata de inhibir la corrosión por ácido nafténico ya sea empleando éster de fosfato solo o empleando un polisulfuro solo, la actividad corrosiva se inhibe pero no se elimina lo que significa que el éster de fosfato o solo o el polisulfuro solo no son eficaces para inhibir y eliminar la actividad corrosiva del ácido nafténico.

Además, el documento US'964 también demuestra [Tabla II del Ejemplo 2] que si uno trata de inhibir la corrosión por ácido nafténico empleando una mezcla de éster de fosfato y polisulfuro orgánico, la actividad corrosiva se inhibe así como se elimina, lo que significa que de esta manera, según el documento US'964, uno puede lograr una eficiencia de inhibidor de corrosión de éster de fosfato solamente al combinarlo con polisulfuro orgánico y no de otra manera.

En consecuencia, se entiende de lo anterior que según el documento US'013, el polisulfuro orgánico es eficaz como un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, pero solo hasta temperaturas de 260 °C, lo que significa que no puede emplearse en un intervalo de temperatura más alto. Sin embargo, según el documento US'964, ni el éster de fosfato solo ni el polisulfuro orgánico solo son muy eficaces, sino que solamente su combinación es eficaz como inhibidor de corrosión por ácido nafténico. Por lo tanto, después de la lectura del documento US'964, uno no trataría de emplear ni el éster de fosfato solo ni el polisulfuro orgánico solo.

La combinación de compuesto de tiofósforo con un compuesto de eliminación de sulfuro de hidrógeno se informa en la publicación de Patente de EE.UU. N.º 2007/0119747. Según esta patente, si uno trata de controlar la corrosión por

ácido nafténico, empleando solo el compuesto de tiofósforo, el nivel de protección logrado es muy bajo variando hasta el 89 % [Ejemplo 2]. Sin embargo, cuando uno también añade el compuesto de utilización de sulfuro de hidrogeno al compuesto de tiofósforo, el nivel de protección se determina como el 99,7 % [Ejemplo 1]. Por lo tanto, después de la lectura del documento US'747, uno no trataría de emplear el compuesto de tiofósforo solo.

- 5 De forma similar, la patente de EE.UU. N.º 3.909.447 desvela el uso de una combinación de tiofosfatos, pirofosfatos que contienen tanto oxígeno como azufre y fosfatos de oxígeno como inhibidores de corrosión. Esta patente [véanse el resumen y la reivindicación 1] también confirma que cuando uno trata de inhibir la corrosión empleando ya sea tiofosfatos o pirofosfatos que contienen tanto oxígeno como azufre, o fosfatos de oxígeno, los resultados no son muy satisfactorios. Por lo tanto, incluso a partir de la lectura del documento US'447, uno no trataría de usar tiofosfatos, 10 pirofosfatos, que contengan tanto oxígeno como azufre y fosfatos de oxígeno individualmente.

- Además, los inhibidores de corrosión del documento US'447 son útiles contra la corrosión en sistemas acuosos oxigenados a temperatura relativamente baja tales como las inundaciones de agua, torres de enfriamiento, lechos de taladro, sistemas de auto radiadores y taladro al aire. El documento US'447 también observa que muchos inhibidores de corrosión capaces de trabajar en sistemas no acuosos y/o sistemas no oxigenados actúan de una forma pobre en 15 sistemas acuosos y/u oxigenados. Además, la inversa es verdadera también. El mero hecho de que un inhibidor que ha mostrado efectividad en sistemas acuosos oxigenados no sugiere que pueda demostrar efectividad en un hidrocarburo. Además, el mero hecho de que un inhibidor haya sido efectivo a temperaturas relativamente bajas no significa que también sea efectivo a temperaturas elevadas.

- De hecho, es común que los inhibidores que son muy eficaces a temperaturas relativamente bajas se han descubierto 20 que se vuelvan ineficaces a temperaturas tales como los 175 °C a 400 °C encontrados en la refinería de petróleo. A dichas temperaturas, la corrosión es notoriamente problemática y difícil de aliviar.

Además, el inventor de la presente invención ha descubierto que los tiofosfatos, pirofosfatos que contienen tanto oxígeno como azufre, y fosfatos de oxígeno tendrán una acidez más alta que no es deseable para controlar la corrosión por ácido nafténico.

- 25 Por lo tanto, el documento U.S.'447 no contiene enseñanzas ni sugerencias que indiquen que individualmente los tiofosfatos, pirofosfatos que contienen tanto oxígeno como azufre y fosfatos de oxígeno sean eficaces como inhibidores de corrosión en sistemas no acuosos tales como los fluidos de hidrocarburos, especialmente fluidos de hidrocarburos calientes. Además, no hay enseñanza que individualmente los tiofosfatos, pirofosfatos que contienen tanto oxígeno como azufre y fosfatos de oxígeno sean eficaces contra la corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas.

- 30 La combinación de éster de fosfato con mono- y di-ésteres de fosfito se informa en el documento US 4.024.050 y la combinación de éster de tio-fosfato con de mono- y di-ésteres de tiofosfato se informa en el documento US 4.024.049. Sin embargo, estas combinaciones solo se informan como agentes anti-obstrucciones. Además, los ésteres de fosfato empleados son alifáticos de alquiles inferiores, los cuales no pueden tener un peso molecular de aproximadamente 850 a 1600. El inventor de la presente invención ha descubierto que estos compuestos tienen una estabilidad térmica 35 pobre, y tienen tendencia a descomponerse y depositarse sobre superficies metálicas de un reactor y tienen un contenido de fósforo alto, alta acidez y, por lo tanto, no pueden ser eficaces como inhibidores de corrosión por ácido nafténico.

- La patente de EE.UU. N.º 5.552.082 desvela el uso de éster de hidrocarbilo tioácido de fósforo para controlar la corrosión en superficies metálicas en columnas de destilación usadas para tratar hidrocarburos que contienen ácido 40 nafténico. El éster de hidrocarbilo tioácido de fósforo empleado comprende alquiles que tienen de 5 a 30 átomos de carbono, los cuales no pueden tener un peso molecular de aproximadamente 850 a 1600. El inventor de la presente invención ha descubierto que estos compuestos también tienen una pobre estabilidad térmica y la tendencia a descomponerse y depositarse sobre las superficies metálicas del reactor y tienen un contenido de fósforo alto, acidez alta y, por lo tanto, no pueden ser eficaces como inhibidores de corrosión por ácido nafténico.

- 45 El uso de ésteres de fosfito, ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfito, ésteres de tiofosfatos y mezclas de los mismos se desvela en la patente de EE.UU. N.º 4.542.253.

La patente de EE.UU. N.º 5.863.415 desvela el uso de uno o más compuestos de tiofósforo, una sal del mismo, un alquil o aril éster del mismo, un isómero del mismo o mezclas de los mismos.

- Incluso los descubrimientos del documento US'964 [y también del documento US'447], sin explicar las razones, 50 también confirma que cuando se emplea el éster de fosfato solo como un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, su actividad corrosiva no es eficaz, esto es, no con un nivel deseado para inhibir o eliminar la actividad corrosiva del ácido nafténico. Por lo tanto, incluso los documentos US'049, US'050 y US'085 no pueden considerarse que desvelen o sugieran o enseñen el uso de ésteres de fosfato como inhibidor de corrosión por ácido nafténico a temperaturas elevadas durante el procesamiento del petróleo crudo.

- 55 El uso de compuestos que contienen fósforo se ha informado en la patente de EE.UU. N.º 3.531.394, pero solamente como agentes de termocraqueo. Además, los compuestos que contienen fósforo se seleccionan de óxido de fósforo, ácido fosfórico o fosfina. Esta patente también desvela el uso de compuestos que contienen bismuto y de

combinaciones de compuestos con fósforo y bismuto, pero solo como agentes de ruptura. El uso de fosfatos se indica pero solo como agentes de ruptura térmica, y en combinación con los compuestos que contienen bismuto.

El uso de compuestos de fósforo seleccionados de éster de fosfato, de fosfito, de tiofosfato o de tiofosfito con compuesto de imidazolina – inhibidor de formación de película también se ha desvelado en la Patente de EE.UU. N.º 4.842.716.

Un avance significativo en los inhibidores de corrosión por ácido nafténico que contienen fósforo se ha informado en la Patente de EE.UU. N.º 4.941.994. En ella se desvela que la corrosión metálica en hidrocarburos líquidos ácidos calientes se inhibe por la presencia de una cantidad de inhibición de corrosión de un fosfito de dialquilo y/o trialquilo con una tiazolina opcional. Aunque el procedimiento desvelado en el documento U.S.'994 pueda ser capaz de proporcionar mejoras significativas sobre las técnicas de la técnica anterior, sin embargo, siempre hay un deseo de mejorar la capacidad de los inhibidores de corrosión mientras se reduce la cantidad de compuestos que contienen fósforo los cuales, como se describe en el presente documento, se sabe que deterioran la función de diversos catalizadores usados para el tratamiento del petróleo crudo, así como un deseo de dichos inhibidores que puedan producirse a partir de materiales de partida de menor coste o más disponibles.

Como se describe en el presente documento, el uso de compuestos basados en fósforo particularmente, cuando estos han de emplearse en cantidades más altas, pueden provocar el deterioro de la actividad catalítica o envenenamiento del catalizador. La publicación PCT WO 2008/005058 propone una solución a este problema ya sea reduciendo la cantidad de constituyentes basados en fósforo o bien eliminando el uso de constituyentes basados en fósforo. Sin embargo, esta solicitud propone adicionalmente el uso de constituyentes basados en azufre los cuales se seleccionan de tropileno, 1,2,4-ditiazol-3-tiona y combinación de los mismos, y constituyentes basados en nitrógeno los cuales se seleccionan de acridina, fenantridina, octahidroacridina, octahidrofenantridina, 1,3-tiazol y combinaciones de los mismos. El problema principal, además de los problemas generales de los constituyentes basados en azufre, es que los compuestos de azufre sugeridos son caros, por lo tanto, el procedimiento no es económicamente viable.

La publicación de patente de EE.UU. N.º US 2003/0201207 desvela el uso de un agente de tratamiento que comprende al menos un complejo sobrebase de una sal metálica y un agente complejante de ácido orgánico, que según esta publicación debe formar una dispersión coloidal en la corriente de hidrocarburo que contiene ácido nafténico. Aquí de nuevo está la combinación de dos compuestos y eso también es capaz de formar un complejo y después formar una dispersión coloidal con una corriente de hidrocarburos. Esta publicación tampoco divulga ni enseña ésteres de fosfato que puedan ser eficaces a temperaturas elevadas y que demuestren alta estabilidad térmica y baja acidez.

Otro enfoque para la prevención de la corrosión por ácido nafténico es el uso de un agente químico para formar una barrera entre el petróleo crudo y el equipo 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, 1989 detalla los requisitos para un buen agente formador de película. Además, la patente de EE.UU. N.º 5.252.254 desvela un agente formador de película tal que consiste en alquilfenol sulfonado, el cual según esta patente es eficaz contra la corrosión por ácido nafténico. Ya que esto es alifático por naturaleza y su peso molecular es probablemente muy bajo, se espera que sea menos estable térmicamente a temperaturas elevadas.

La publicación PCT N.º W02006/049980 desvela el uso de compuestos aromáticos tetra funcionales y ésteres o anhídridas de ácido trimelítico, que pueden emplearse incluso si el petróleo crudo/la materia prima/la corriente de hidrocarburo contienen compuestos que contienen azufre. Los aditivos propuestos son no poliméricos en su naturaleza y los aditivos no poliméricos tienden a desintegrarse a condiciones de temperatura elevada dando como resultado la formación de productos volátiles los cuales tienden a contaminar la corriente de hidrocarburos. Además, los compuestos sin polímeros tienen mala eficiencia.

Aunque diversos inhibidores de la corrosión se han conocido en la técnica y algunos de los cuales se han descrito en el presente documento. La efectividad y utilidad de cualquier inhibidor de corrosión se sabe que es dependiente de las circunstancias particulares en las cuales se aplica. Por lo tanto, la efectividad y utilidad bajo un grupo de circunstancias a menudo no implica lo mismo para otro grupo de circunstancias. Como resultado, se ha desarrollado un gran número de inhibidores de corrosión y están en uso para la aplicación a diversos sistemas dependiendo del medio en el que se hace el tratamiento, el tipo de superficie que es susceptible a la corrosión, el tipo de corrosión encontrada y las condiciones a las cuales se expone el medio, y todavía hay trabajo de desarrollo para encontrar mejores alternativas.

Se observa que los inhibidores usados actualmente son, en general, térmicamente reactivos a temperaturas elevadas. En el caso de inhibidores basados en fósforo, esto se piensa que da lugar a una película de superficie de fosfato metálico, que es más resistente a la corrosión por ácido nafténico que las de acero base. Estos inhibidores son relativamente volátiles y muestran intervalos de destilación muy estrechos.

Además, los inhibidores basados en polisulfuro se descomponen en mezclas complejas de polisulfuros mayores y menores, y, quizás, azufre elemental y mercaptanos. Por lo tanto, su volatilidad y protección ofrecida no es predecible.

Problemas a ser resueltos por la invención:-

En consecuencia, se entiende a partir de la descripción anterior que el problema enfrentado por la industria es que ninguno de los aditivos de la técnica anterior puede considerarse una elección preferida para inhibir la corrosión por ácido nafténico a temperatura elevada en la columna de destilación / el reactor de petróleo crudo / hidrocarburo / materia prima, debido a que estos tienen uno u el otro problema como se describe en el presente documento.

5 **Necesidad de la invención:-**

Por lo tanto, se necesita tener un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico, que no solamente sea eficaz a temperaturas elevadas que varíen de aproximadamente 200 °C a 400 °C, sino que también demuestren estabilidad térmica más alta a temperaturas elevadas y por lo tanto, no se descomponga y se deposite sobre las superficies metálicas del reactor/la unidad de destilación, lo que significa que no provoque obstrucción y otros problemas asociados para que el petróleo crudo indio y el petróleo crudo de otros países como China, África y Europa puedan tratarse eficazmente sin provocar la corrosión debida a la presencia de ácido nafténico en los mismos.

Además, el inhibidor de corrosión desarrollado de esta manera también tendrá que ser eficaz para concentraciones posibles de ácido nafténico en la corriente así como también sin provocar las desventajas asociadas, y también deberá tener una acidez menor o al menos no contribuir a la acidez de la corriente que será tratada de tal manera que el inhibidor desarrollado pueda ser la elección preferida de la industria.

Además, el inhibidor de corrosión desarrollado de esta manera puede comprender menores cantidades, pero eficaces, de fósforo.

Objetos y ventajas de la invención:-

En consecuencia, todavía se mantiene una necesidad continua de desarrollar opciones adicionales para mitigar la corrosividad de los crudos ácidos eficazmente y a menor costo. Esto es especialmente cierto en tiempos de márgenes de refinería baja y alta disponibilidad de petróleo crudo corrosivo de fuentes como las de India, Europa, China y África. La presente invención pretende abordar esta necesidad.

Por lo tanto, el objeto principal de la presente invención es proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que no es solamente eficaz a temperatura elevada variando de aproximadamente 200 °C a 400 °C, sino que también demuestra mayor estabilidad térmica a temperaturas elevadas, y por lo tanto, no se descompone ni se deposita en superficies metálicas del reactor/la unidad de destilación, lo cual significa que no provoca obstrucción y otros problemas asociados.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que también es eficaz para concentraciones más altas de ácido nafténico en la corriente que tampoco provoque desventajas asociadas.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que, si se emplea en mayor cantidad, no provoque otras desventajas asociadas.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que tenga menor acidez o al menos no contribuya a la acidez de la corriente que será tratada, y por lo tanto, que no tienda a reaccionar con la superficie metálica del reactor, y de esta manera, no forme sales de ésteres/ácidos, lo que significa que no provoque obstrucción.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que comprende cantidades bajas, pero eficaces de fósforo y por, lo tanto, no dañe la función del catalizador o no envenene el catalizador empleado para el tratamiento de petróleo crudo/materia prima/corrientes de hidrocarburo.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que no sea un aditivo no polimérico, sino un aditivo polimérico, y se haya evaluado ser estable a temperaturas elevadas y que no tienda a descomponerse, y por lo tanto, no resulte en la formación de productos volátiles, lo que significa que así no contaminará la materia prima/corriente de hidrocarburo.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico que es capaz de tratar petróleo crudo indio y petróleo crudo de países como China, África y Europa al inhibir la corrosión provocada debido a la presencia de ácido nafténico.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, el uso del cual no haga al procedimiento en general ineficaz y comercialmente inviable.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico que no requiera ser empleado combinado con otros inhibidores de corrosión incluyendo inhibidores de corrosión sin fósforo y/o estabilizantes adicionales.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que es capaz de inhibir y eliminar la actividad corrosiva del ácido nafténico.

Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que debido a su naturaleza polimérica tiene peso molecular sustancialmente más alto que varía de aproximadamente 800 a 10000, más preferentemente 800-1600.

- 5 Esto también es un objeto de la presente invención proporcionar un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, que cuando se emplea para inhibir la corrosión del ácido nafténico no emita sustancias fastidiosas y tóxicas.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán más evidentes cuando la siguiente descripción se lea en conjunto con los ejemplos acompañantes.

Sumario de la invención:-

- 10 La presente invención se refiere a un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico como se reivindica en la reivindicación 1 y la reivindicación 2.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico de la reivindicación 1 mediante el procedimiento como se reivindica en la reivindicación 5.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico de la reivindicación 2 mediante el procedimiento como se reivindica en la reivindicación 11.

- 15 La presente invención también se refiere a un procedimiento para inhibir la corrosión por ácido nafténico como se reivindica en la reivindicación 14, en el que el procedimiento se caracteriza por la adición de la cantidad de inhibición de la corrosión del inhibidor de corrosión por ácido nafténico como se reivindica en la reivindicación 1 o 2.

- 20 La presente invención también se refiere al uso de éster de fosfato polimérico aditivo de éster succinato de poliisobutileno de la reivindicación 1 como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico para inhibir la corrosión por ácido nafténico en los petróleos crudos/las materias primas/las corrientes de hidrocarburo.

La presente invención también se refiere al uso de derivado de óxido aditivo de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno como se reivindica en la reivindicación 2 como inhibidores de la corrosión por ácido nafténico en los petróleos crudos/las materias primas/las corrientes de hidrocarburo.

Descripción y realizaciones preferidas de la invención:-

- 25 Con el objeto de superar uno o más de los problemas anteriormente descritos de la técnica anterior, el inventor de la presente invención ha descubierto que cuando se emplea un aditivo polimérico seleccionado de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno como se reivindica en la reivindicación 1 y derivado de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno como se reivindica en la reivindicación 2 como un inhibidor de corrosión por ácido nafténico, la actividad corrosiva de petróleo/materia prima/corriente de hidrocarburo que
30 contiene ácido nafténico sorprendentemente se reduce, se inhibe y se elimina, y el nivel de protección [eficiencia de inhibición de corrosión] proporcionada al emplear un inhibidor de corrosión polimérico de la presente invención se ha demostrado que es aproximadamente el 99 % a temperaturas elevadas y también contiene menores cantidades de aproximadamente 300 ppm, que sorprendentemente también se encontró que tiene estabilidad térmica sustancialmente más alta y menor acidez y menores contenidos de fósforo, y por lo tanto, se ha descubierto que evita
35 las desventajas asociadas a menor estabilidad térmica, acidez más alta y contenido de fósforo más alto. Además, el inhibidor de corrosión polimérico de la presente invención sorprendentemente no se descompone, y por lo tanto, no produce los depósitos.

- 40 En consecuencia, en una realización, la presente invención se refiere a un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico que consiste en éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleo crudo/materia prima/corrientes de hidrocarburo que contienen ácido nafténico y en la que dicho inhibidor demuestra estabilidad térmica del 50 % de pérdida de peso como se determina por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperaturas que varía de 350 °C a 400 °C como se mide por el procedimiento descrito en la descripción.

- 45 En consecuencia, en una realización, la presente invención se refiere a un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico que consiste en derivado de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleo crudo/materia prima/corrientes de hidrocarburo que contienen ácido nafténico y en la que dicho inhibidor demuestra estabilidad térmica del 50 % de pérdida de peso como se determina por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperaturas que varía de 350 °C a 400 °C como se mide por el procedimiento descrito en la descripción.

- 50 En consecuencia, en una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar anhídrido de poliisobutileno succínico [PIBSA] con un glicol para formar éster succinato de poliisobutileno terminado en hidroxilo, que se hace reaccionar con pentóxido de fósforo para dar como resultado éster de fosfato polimérico de ésteres succinato de poliisobutileno.

En consecuencia, en una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico como se reivindica en la reivindicación 2, que comprende hacer reaccionar ésteres de fosfato poliméricos del éster succinato de poliisobutileno de la reivindicación 1 con compuesto de oxirano para dar como resultado derivados de óxido de éster fosfato polimérico del éster succinato de poliisobutileno.

- 5 Se ha descubierto que los aditivos poliméricos de la presente invención son capaces de demostrar una estabilidad térmica sustancialmente más alta de aproximadamente el 50 % de pérdida de peso como se determinó por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperatura que varía de 350 °C a 400 °C, y tiene menor acidez variando de 1 mg KOH/g a 80 mg KOH/g como se determina por valoración de muestras contra muestras alcohólicas KOH y menores contenidos de fósforo que varían del 2 % al 5 % del aditivo y, por lo tanto, son capaces de evitar las desventajas asociadas a la estabilidad térmica menor, mayor acidez y mayores contenidos de fósforo.

Además, se ha descubierto que los inhibidores de corrosión poliméricos de la presente invención sorprendentemente no se descomponen y, por lo tanto, no producen los depósitos en la corriente y en las paredes de la columna.

- 15 Se ha descubierto que los aditivos poliméricos de la presente invención tienen una estabilidad térmica sustancialmente más alta, por lo tanto, estos no se descomponen ni se depositan en las superficies metálicas del reactor/la unidad de destilación, lo que significa que no provocarán obstrucciones ni otros problemas asociados.

De acuerdo con la presente invención, el glicol se selecciona de mono-glicoles, glicoles alifáticos, aril glicoles, di-glicoles y di-glicoles alifáticos, aril di-glicoles, particularmente mono-glicoles, glicoles alifáticos, aril glicoles, más particularmente etilenglicol.

- 20 De acuerdo con la presente invención, el glicol y PIBSA se toman preferentemente en una relación molar que varía de 1:0,4 a aproximadamente 1:1 moles.

De acuerdo con la presente invención, el pentóxido de fósforo y el éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxilo se toman en una relación de P_2O_5 a éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxilo como 0,01 a 4 moles de P_2O_5 a 1 mol de éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxilo.

- 25 De acuerdo con la presente invención, el anhídrido succínico de poliisobutileno [PIBSA] se prepara haciendo reaccionar poliisobutileno altamente reactivo con anhídrido maleico, en el que el poliisobutileno altamente reactivo es un poliisobutileno (PIB) que tiene al menos un 50 %, preferentemente un 70 % o más, de dobles enlaces olefínicos terminales del tipo vinilideno.

De acuerdo con la presente invención, el poliisobutileno altamente reactivo se hace reaccionar con anhídrido maleico después de tomar una relación molar que varía de 1:0,5 a 1:1.

- 30 De acuerdo con la presente invención, el compuesto oxirano se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, preferentemente el compuesto de oxirano es óxido de butileno, más preferentemente óxido de 1,2 butileno.

- 35 Se ha descubierto que el derivado de óxido de ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno preparado al hacer reaccionar ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno con óxido de butileno demuestra mejor estabilidad térmica de aproximadamente el 50 % de pérdida de peso como se determina por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperatura que varía de 350 °C a 400 °C y tiene una acidez muy baja que varía de 1 mg KOH/g a 20 mg KOH/g como se determina por la valoración de las muestras contra muestras de KOH alcohólicas normales y contenidos de fósforo muy bajos que varían del 1 % al 5 % del aditivo.

- 40 Los PIB convencionales y los denominados PIB de "alta reactividad" (véase por ejemplo el documento EP-B-0565285) son adecuados para su uso en la presente invención. El PIB altamente reactivo en este contexto se define como un PIB en el que al menos el 50 %, preferentemente el 70 % o más, de los dobles enlaces olefínicos terminales son del tipo vinilideno, por ejemplo los compuestos GLISSOPAL disponibles de BASF.

- 45 Se ha descubierto sorprendentemente por el inventor de la presente invención, que un éster de fosfato basado en polímero, que tiene un contenido de fósforo bajo, baja acidez y alta estabilidad térmica y su naturaleza que no provoca obstrucción da control muy eficaz de la corrosión de ácidos nafténicos.

- 50 El nivel de protección [eficiencia de inhibición de la corrosión] proporcionado mediante el empleo de inhibidores de corrosión polimérica, particularmente derivados de óxido de ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno de la presente invención se ha descubierto que es de aproximadamente el 99 % a temperaturas elevadas y también en cantidades muy bajas de cerca de 300 ppm. Como se cita anteriormente en el presente documento, este aditivo sorprendentemente también se ha descubierto que tiene una estabilidad térmica sustancialmente mayor, y menor acidez y contenido de fósforo.

Por lo tanto, los aditivos de la presente invención, particularmente derivados de óxido de ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno de la presente invención se han descubierto ser capaces de evitar las desventajas asociadas a menor estabilidad térmica, mayor acidez y mayores contenidos de fósforo.

Además, se ha observado que los inhibidores de corrosión polimérica de la presente invención sorprendentemente no se descomponen y, por lo tanto, no producen depósitos y de esta manera evitan el problema de la obstrucción.

En una realización, la presente invención también se refiere a un procedimiento para inhibir la corrosión por ácido nafténico sobre superficies metálicas de las unidades de procesamiento que procesan la corriente que contiene ácido nafténico en un reactor comprende las siguientes etapas:

- 5 a) calentar la corriente que contiene ácido nafténico para evaporar una porción de la misma;
- b) permitir que los vapores de la corriente se eleven en una columna de destilación;
- c) condensar una porción de los vapores de la corriente que pasa a través de la columna de destilación para producir un destilado;
- 10 d) añadir al destilado una cantidad suficiente de inhibidor de la corrosión por ácido nafténico de tal manera que se logre la inhibición de la corrosión por ácido nafténico;
- e) permitir que el destilado que contiene el aditivo inhibidor de la corrosión por ácido nafténico entre en contacto sustancialmente con todas las superficies metálicas de la unidad de destilación de tal manera que se forme una película protectora en las mismas, por lo que dicha superficie se inhibe contra la corrosión;
- 15 en la que el procedimiento se caracteriza por añadir una cantidad de inhibición de corrosión del inhibidor de la corrosión por ácido como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

De acuerdo con una de las reivindicaciones de la presente invención, la cantidad de inhibición de corrosión del aditivo inhibidor de corrosión por ácido nafténico varía de 1 a 2000 ppm.

- 20 De acuerdo una de las realizaciones preferidas de la presente invención, la corriente incluye petróleo crudo, materia prima y corrientes de hidrocarburo y/o fracciones de los mismos.

Es ventajoso tratar la columna de destilación, las bandejas, las tuberías de bombeo circulante y los equipos relacionados para evitar la corrosión por ácido nafténico, cuando los vapores condensados de fluidos de hidrocarburos entran en contacto con el equipo metálico a temperaturas que varían de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C de tal manera que se eviten sustancialmente las condiciones graves de corrosión por ácido nafténico.

- 25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el aditivo se añade generalmente al destilado condensado y el destilado condensado se deja que entre en contacto con las superficies metálicas de la columna de destilación, el empaquetamiento, las bandejas, las tuberías alrededor de la bomba y el equipo relacionado mientras que el destilado condensado pasa a través de la columna y hacia el recipiente de destilación. El destilado también puede recogerse como un producto. El inhibidor de corrosión sin reaccionar de la presente invención permanece en el producto restante recogido.
- 30

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 columna de empaquetamiento mientras que una segunda inyección puede añadirse a un retorno de petróleo pulverizado inmediatamente bajo las bandejas de extracción para proteger la torre de empaquetamiento y las bandejas que están debajo de la bandeja de extracción de destilado.

- 35 Puede observarse que no solamente es crítico cuando se añade el aditivo de la invención siempre que se añada al destilado que después se devuelve al recipiente de destilación, o que entra en contacto con las superficies metálicas interiores de la columna de destilación, las bandejas, las tuberías alrededor de la bomba y el equipo relacionado de tal manera que estas superficies estén sustancialmente protegidas de la corrosión por ácido nafténico.

- 40 En una realización, la presente invención se refiere al uso de aditivo éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno como se reivindica en la reivindicación 1 como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleos crudos/materias primas/corrientes de hidrocarburo. En una realización, la presente invención se refiere al uso de aditivo derivado de óxido de éster de fosfato polimérico de ésteres succinato de poliisobutileno como se reivindica en la reivindicación 2 como inhibidores de corrosión por ácido nafténico para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleos crudos/materias primas/corrientes de hidrocarburo.

- 45 La presente invención se explica ahora con la ayuda de los siguientes ejemplos, que se han incorporado para explicar su mejor modo y no se destinan a limitar su ámbito.

Ejemplos de la invención:-

Ejemplo 1:-

Etapas I: preparación del anhídrido poliisobutenil succínico:-

- 50 Aproximadamente el 89,48 % en peso de poliisobutileno altamente reactivo se hace reaccionar con aproximadamente el 10,52 % en peso de anhídrido maleico empleando las siguientes etapas de procesamiento:-

1. Cargar el poliisobutileno altamente reactivo a un matraz de cuatro bocas limpio y seco equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador y un termómetro;

2. Elevar la temperatura a aproximadamente 125 °C;
3. Iniciar el burbujeo de N₂ gas y continuarlo durante aproximadamente 10 minutos;
4. Parar o reducir la velocidad del burbujeo de N₂ gas y se toma una muestra para el contenido de humedad;
5. Añadir anhídrido maleico a una temperatura de 125 °C;
- 5 6. Después de la adición de anhídrido maleico elevar la temperatura a aproximadamente 170 °C y mantener esta temperatura durante aproximadamente 2 horas con burbujeo de nitrógeno;
7. Después de completar dicho periodo de la etapa 6, elevar la temperatura a aproximadamente 205 °C y calentar a una velocidad que alcance en un intervalo de temperatura que varíe de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 205 °C en aproximadamente 3 horas y dicha velocidad es aproximadamente 5 °C por 25 min;
- 10 8. mantener la masa de reacción a aproximadamente 205 °C durante aproximadamente 6 horas;
9. Después de completar dicho periodo de aproximadamente 6 horas a una temperatura de aproximadamente 205 °C, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura de aproximadamente 170 °C;
10. elevar la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 205 °C mientras se aplica lentamente vacío, lo que se continúa durante aproximadamente 2 h al vacío de aproximadamente 10 mm;
- 15 Después de 2 horas se extrajeron muestra en línea - I para Valor ácido y ácido maleico libre y después de 3 horas muestra en línea - II para Valor ácido y ácido maleico libre.

El anhídrido poliisobutilen succínico preparado se encontró que tiene un valor ácido de aproximadamente 110 mg KOH/g. Típicamente el intervalo está entre 70 y 120 mg KOH/g.

Etapla II: Preparación de éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí [HRPIB]:-

- 20 Aproximadamente el 79,89 % en peso de anhídrido poliisobutilen succínico [PIBSA] preparado en la etapa - I se hace reaccionar con aproximadamente el 20,11 % en peso de monoetilenglicol para formar un éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí [HRPIB], en el que PIBSA se diluye en tolueno a aproximadamente el 85 % de fuerza, en este ejemplo tiene una fuerza del 85,714 %] al emplear las siguientes etapas de procedimiento:-
1. Cargar el PIBSA diluido y el monoetilenglicol en un recipiente Dean Stark;
- 25 2. Elevar la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 190 °C mientras se retira el tolueno y el agua del Dean Stark para que alcance la temperatura deseada y mientras se burbujea con gas nitrógeno;
3. La temperatura de aproximadamente 190 °C se mantiene para lograr el valor ácido deseado de aproximadamente 5 mg KOH/g o menos.

Ejemplo 2:-

- 30 **Preparación de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno:-**

El éster polimérico de fosfato de éster succinato de poliisobutileno de la presente invención se prepara haciendo reaccionar el éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí [HRPIB] preparado en la etapa 2 del ejemplo 1 con pentóxido de fósforo de la siguiente manera:-

Ejemplo 2a:-

- 35 Aproximadamente el 94,23 % en peso de éster succinato de poliisobutileno [HRPIB] preparado en la etapa 2 del ejemplo 1 se hace reaccionar con aproximadamente el 5,77 % en peso de pentóxido de fósforo para preparar éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno que tiene un contenido de fósforo de aproximadamente el 2,5 % del aditivo empleando las siguientes etapas:-
1. Cargar el HRPIB con una manta de gas nitrógeno mientras se eleva la temperatura a aproximadamente 90 °C;
- 40 2. Añadir pentóxido de fósforo (P₂O₅) en dos lotes iguales a intervalos de aproximadamente 15 minutos, en los que se observa la exoterma;
3. Después de la adición del pentóxido de fósforo, la mezcla de reacción se agita continuamente durante aproximadamente 15 minutos y la temperatura se eleva a aproximadamente 140 °C junto con la manta de gas nitrógeno;
- 45 4. Mantener dicha temperatura durante aproximadamente 1 hora seguido de enfriamiento a aproximadamente 70 °C y diluir a aproximadamente el 50 % de fuerza [aproximadamente de 1:1] con disolvente tolueno;
5. filtración por lecho hecho por Hiflow o arcilla para retirar impurezas y para dar como resultado éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno.
- La muestra secada al horno de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado como anteriormente se encontró que tiene un valor ácido de aproximadamente 55,3 mg KOH/g.
- 50

Ejemplo 2b:-

- Aproximadamente el 93,09 % en peso de éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí [HRPIB] preparado en la etapa 2 del ejemplo 1 se hace reaccionar con aproximadamente el 6,91 % en peso de pentóxido de fósforo de la misma manera como anteriormente para preparar el éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno que tiene un contenido de fósforo de aproximadamente el 3,0 % del aditivo.
- 55

La muestra secada al horno de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado en el Ejemplo 2b como aproximadamente se ha encontrado que tiene un valor ácido de aproximadamente de 62,51 mg KOH/g.

Ejemplo 3:-

Preparación de derivado de óxido de ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno:-

5 Ejemplo 3a:-

Aproximadamente el 91,74 % en peso de ésteres de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado en el Ejemplo 2a anterior se hace reaccionar con aproximadamente el 8,26 % en peso de óxido de 1,2 butileno para dar como resultado derivados de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno que tiene un contenido de fósforo de aproximadamente el 2,30 % del aditivo empleando las siguientes etapas:-

10 Se observó que su valor de ácido fue 55,3 mg KOH/g para el ejemplo 2a, que sorprendentemente se redujo drásticamente a aproximadamente 3 mg KOH/g para el ejemplo 3a que es para derivados de óxido.

1. Cargar ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno preparados en el Ejemplo 2 anterior con óxido de 1,2 butileno en dos lotes a un intervalo de aproximadamente 15 minutos, en el que la exoterma observa de aproximadamente 10 a 15 °C;
- 15 2. Aumentar la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 60 °C;
3. Mantener la dicha temperatura durante aproximadamente 2 horas cuando una muestra se toma después de aproximadamente 1 h, que debería tener un valor ácido en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 5 mg KOH/g para los productos del Ejemplo 2.

20 Las muestras de derivados de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado como anteriormente se han descubierto tener un valor ácido de aproximadamente 3,0 mg/KOH/g.

Ejemplo 3b:-

25 Aproximadamente el 90,90 % en peso de ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno preparados en el Ejemplo 2b anterior se hace reaccionar con aproximadamente el 9,10 % en peso de óxido de 1,2 butileno para dar como resultado derivados de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno que tienen un contenido de fósforo de aproximadamente el 3,0 % del aditivo empleando procedimientos de las etapas como para el ejemplo 3a.

La muestra de derivado de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado como anteriormente en el Ejemplo 3b se ha descubierto que tiene un valor ácido de aproximadamente 2,5 mg KOH/g.

30 Se observa que el valor ácido del derivado de óxido [ejemplo 3b] se reduce dramáticamente a aproximadamente 2,5 mg KOH/g cuando se compara con el valor ácido de su éster correspondiente del Ejemplo 2b, que se ha descubrió tener un valor ácido de aproximadamente 62,5 mg KOH/g.

Puede observarse que el derivado de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno sorprendentemente tiene un valor ácido sustancialmente reducido cuando se compara con el éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno.

35 Por lo tanto, el aditivo derivado de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno es la elección más preferida de la presente invención.

Ejemplo 4:

Prueba de corrosión por ácido nafténico a alta temperatura:-

40 En este ejemplo, diversas cantidades de un 50 % de aditivos preparados de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3, se probaron para la eficiencia de inhibición de corrosión en compuestos de acero de carbono en petróleo caliente que contiene ácido nafténico. Se usó una prueba de inmersión de cupón de pérdida de peso para evaluar el compuesto de la invención por su eficacia en la inhibición de corrosión por ácido nafténico a 290 °C de temperatura. Se usaron diferentes dosificaciones tales como 300, 400, y 600 ppm del compuesto de la invención como una solución activa al 50 %.

45 También se llevó a cabo una prueba estática en el cupón de acero sin usar ningún aditivo de la presente invención. Esta prueba proporcionó una lectura de prueba del blanco.

50 El aparato de reacción consistió en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de un litro equipado con un condensador de agua, un tubo de purga de N₂, un bolsillo de termómetro con termómetro y varilla de agitación. Se tomaron 600 g (aproximadamente 750 ml) de aceite de hidrocarburo de parafina (D - 130) dentro del matraz. El gas N₂ depurado se inició a un caudal de aproximadamente 100 cm³ por minuto y la temperatura se elevó a aproximadamente 100 °C, cuya temperatura se mantuvo durante aproximadamente 30 minutos.

Los compuestos aditivos de los ejemplos 2 y 3 se añadieron en pruebas de lote separados. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 100°C de temperatura. Después de retirar el agitador, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a aproximadamente 290 °C. Un cupón CS 1010 de acero de carbono de pérdida de peso pre-pesado con dimensiones de 76 mm... por 13 mm... por 1,6 mm se sumergió. Después de mantener estas condiciones durante aproximadamente una hora a aproximadamente 1,5 horas, aproximadamente 31 g de ácido nafténico (de calidad comercial con valor ácido de aproximadamente 230 mg KOH/g) se añadió a la mezcla de reacción. Una muestra de un g de peso de la mezcla de reacción se recogió para la determinación del valor ácido, que se descubrió ser aproximadamente 11,7 mg KOH/g. Esta condición se mantuvo durante cuatro horas. Después de este procedimiento, el cupón metálico se retiró, el aceite en exceso se enjuagó, el producto de corrosión en exceso se retiró de la superficie metálica. Después el cupón de metal se pesó y se calculó la velocidad de corrosión en mil por año.

Cálculo de la eficiencia de inhibición de corrosión:-

El procedimiento usado para calcular la eficiencia de inhibición de corrosión es como se da a continuación. En este cálculo, la eficiencia de inhibición de corrosión provista por el compuesto aditivo se calcula al comparar la pérdida de peso debida al aditivo con la pérdida de peso del cupón blanco (sin ningún aditivo).

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

La tasa de corrosión MPY (mils por año) se calcula mediante la fórmula,

$$\text{MPY} = \frac{534 \times \text{Pérdida de peso en mg}}{(\text{densidad en g/cm}^3) \times (\text{área en in}^2) \times (\text{tiempo de prueba en horas})} \times 100$$

Las magnitudes calculadas se introducen en las Tablas en las columnas apropiadas.

Los resultados de los experimentos se presentan en la Tabla I y II.

Tabla I: [con 2,5 % de fósforo para no tratado con óxido butileno y 2,3 % de fósforo tratado con óxido de butileno]

N.º de Experimento	Compuesto	Dosificación en ppm	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Velocidad de corrosión MPY	Eficiencia de inhibición de corrosión
1	Blanco	--	--	89	445	--
2	EJEMPLO 2a	600	300	18,4	92	79
		400	200	20,7	103	77
3	EJEMPLO 3a	600	300	1	5	99
		400	200	5,4	27	94
		200	100	23,5	117	74

En la tabla anterior ejemplo 2a se refiere a éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado de acuerdo con el ejemplo 2a y ejemplo 3a se refiere al derivado de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado de acuerdo con el ejemplo 3a.

Puede observarse a partir de la tabla anterior que el aditivo del Ejemplo 2a da protección de corrosión de aproximadamente el 79 % con dosificaciones eficaces de 300 ppm. Sin embargo, con el aditivo del Ejemplo 3a, el nivel de protección mejora de una manera sorprendente y dramática. La máxima eficiencia observada para el aditivo del Ejemplo 2a es solo del 79 % a dosificación activa de 300 ppm y mientras que para el aditivo del Ejemplo 3a la eficiencia de inhibición de corrosión es aproximadamente el 99 % a la misma dosificación y de aproximadamente 94 % a una dosis eficaz de 200 ppm.

Los datos anteriores establecen claramente que los derivados de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno sorprendentemente tienen eficiencia de inhibición de corrosión sustancialmente alta incluso a dosificaciones muy bajas cuando se compara con el éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno correspondiente.

Por lo tanto, los derivados de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno son la opción más preferida de la presente invención.

Puede observarse que los experimentos anteriores se han realizado solo con cantidades eficaces de hasta 300 ppm

de los inhibidores de la presente invención y la eficiencia de inhibición de corrosión se encontró ser el 99 % en el caso del aditivo de los derivados de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno. Es posible lograr una eficiencia incluso más alta empleando mayores cantidades de los inhibidores de la presente invención.

Tabla II: [con 3,0 % de fósforo para NO tratado con óxido de butileno y 2,7 % de fósforo para tratado con óxido de butileno]

N.º de Experimento	Compuesto	Dosificación en ppm	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Velocidad de corrosión MPY	Eficiencia de inhibición de corrosión
1	En blanco	--	--	89	445	--
2	EJEMPLO 2b	600	300	16,1	80	82
3	EJEMPLO 3b	600	300	3,1	16	96
		400	200	6,8	34	92
		300	150	10,4	52	88

En la tabla anterior el ejemplo 2b se refiere a éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado de acuerdo con el ejemplo 2b y el ejemplo 3b se refiere al derivado de óxido de éster fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno preparado de acuerdo con el Ejemplo 3b.

Puede observarse a partir de la tabla anterior que el aditivo del Ejemplo 2b da una protección de corrosión de aproximadamente el 82 % con la dosificación eficaz de 300 ppm. Sin embargo, con el aditivo del Ejemplo 3b, el nivel de protección mejora de forma sorprendente y dramática. La eficiencia máxima observada para el aditivo del Ejemplo 2b es solamente el 82 % a una dosificación activa de 300 ppm y mientras que para el aditivo del Ejemplo 3b tiene una eficiencia de inhibición de corrosión es aproximadamente el 96 % a la misma dosificación y aproximadamente el 92 % a una dosificación eficaz de aproximadamente 200 ppm y aproximadamente el 88 % a una dosificación eficaz de aproximadamente 150 ppm.

Las pruebas de inhibición de corrosión según el ejemplo anterior también se llevaron a cabo para el aditivo de la técnica anterior de la Etapa 2 del ejemplo 1. Los resultados se tabulan en la tabla III. El aditivo de la etapa 2 del ejemplo 1 es éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxilo y el aditivo anterior de la técnica anterior 1, 2 son 2 fosfato de etil hexilo. (Por favor hágase referencia a la sección de análisis térmico para los detalles del aditivo de la técnica anterior).

Tabla - III: prueba de inhibición de corrosión del aditivo de la técnica anterior y polímero terminado con hidroxilo.

Detalles	Ppm activo (100 %)	Mg de pérdida después de la prueba	MPY después de la prueba	% de eficiencia después de la prueba
Técnica anterior 1 (11,7 % de fósforo)	100	12,1	60,6	86,4
Técnica anterior 2 (15,4 % de fósforo)	100	7,87	39,04	91,2
Ejemplo 1 etapa 2, éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxilo (sin fósforo)	500	70,0	350	21,3

En tabla anterior se dan los valores de inhibición de corrosión de la técnica anterior de aditivos de fosfato de 2 etil hexilo que tienen diversos contenidos de fosfato. Se ha observado que a 100 ppm los aditivos de la técnica anterior dan una protección máxima del 91,2 %. El aditivo 1 de la técnica anterior tiene un contenido de fósforo del 11,7 % y el aditivo 2 de la técnica anterior tiene un contenido de fósforo del 15,4 %. Si la dosificación se multiplica por el porcentaje de fósforo contenido dará el P usado para protección de corrosión. De esta manera para el aditivo 1 de la técnica anterior, el P usado para la protección de corrosión es 11,7 ppm y aquel para el aditivo de la técnica anterior es de 15,4 ppm.

Si los valores anteriores se comparan con los datos de los aditivos de la invención como se demuestra en las Tablas 1 y 2 anteriores, puede concluirse que en el caso de el Ejemplo 3a y Ejemplo 3b, el contenido de P usado para la protección de corrosión solo es de aproximadamente 4,8 ppm para una eficiencia del 94 % y 5,4 ppm para una eficiencia del 92 %. Es bien sabido por aquellos expertos en la materia que P es un veneno potente para el catalizador usado para las operaciones de hidrocrackeo. Se desea usar aditivos con el menor contenido de fósforo. Por lo tanto, los aditivos, particularmente el aditivo de óxido de la presente invención es la elección más preferida.

Ejemplo 5:-

Prueba dinámica de corrosión por ácido nafténico a alta temperatura:-

La prueba dinámica se llevó a cabo usando medios rotatorios provistos en el autoclave de temperatura controlada y se llevó a cabo usando cupones de acero pasivados. Una prueba dinámica de cupones de acero se llevó a cabo sin usar ningún aditivo. Esta prueba dio una lectura de prueba del blanco. El procedimiento de pasivación se explica a continuación:-

Procedimiento de pasivación:-

Aproximadamente 600 g de aceite de hidrocarburo de parafina (D - 130) se tomaron en un recipiente de reacción que comprende un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un condensador de agua, un tubo de purga de N₂, un bolsillo de termómetro con termómetro varilla de agitación. El gas N₂ se purgó. Para la pasivación del cupón de acero, se añadieron diversas cantidades del compuesto del Ejemplo 3a 200 400 ppm (cada una de las cuales incluyó el 50 % del compuesto aditivo activo) a esta mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 15 minutos a temperatura de aproximadamente 100 °C. Después de retirar el agitador, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a aproximadamente 290 °C. Un cupón CS 1010 previamente pesado de pérdida de peso con dimensiones de 76mm... por 13 mm... por 1,6 mm se sumergió. Después de mantener estas condiciones durante aproximadamente 4 horas, el cupón de acero se retiró, el aceite de exceso se enjuagó y el cupón se secó. El cupón metálico se pesó. Esto formó el cupón pre-pasivado.

En este ejemplo, diversas cantidades de aproximadamente el 50 % del aditivo preparado de acuerdo con los Ejemplos 3a se probaron dinámicamente para la eficiencia de inhibición de corrosión en el cupón de acero en aceite caliente que contiene ácido nafténico. Se usó una prueba dinámica de inmersión de un cupón de pérdida de peso para evaluar el compuesto de la invención por su eficacia en la inhibición de la corrosión por ácido nafténico a temperaturas de 290 °C en condiciones dinámicas.

El siguiente equipo de prueba y materiales se usaron en la prueba de corrosión dinámica

Prueba:

1. Autoclave de temperatura controlada
2. Cupones CS 1010 de acero de carbono previamente pesados de pérdida de peso con dimensiones de 76mm... por 13 mm... por 1,6 mm.
3. Medios de rotación del cupón, para proporcionar una velocidad periférica en exceso de 3 m/segundo.

Material:

1. Aceite hidrocarburo de parafina (D- 130) con ácido nafténico añadido para proveer un numero de neutralización ácida de aproximadamente 2mg /KOH.
2. Gas nitrógeno en el espacio vaporoso.

Dos cupones de acero de carbón previamente pesados de pérdida de peso, fueron fijados al medio rotatorio de la autoclave. La prueba dinámica se llevó a cabo a aproximadamente 290° C durante aproximadamente 4 horas. En una prueba solo se usaron cupones pasivados y en otra prueba pasivados y se añadieron adicionalmente 30 ppm del producto. Después de la prueba, los cupones se retiraron, el aceite restante se lavó, el producto de corrosión de exceso se retiró de la superficie de los cupones. Los cupones se pesaron después y la tasa de corrosión se calculó como mils/año. Los resultados de esta prueba dinámica se presentan en la Tabla IV.

En la tabla IV, el Experimento N.º 2 solo uso los cupones pasivados, en el experimento N.º 3 los cupones se usaron y se añadieron 30 ppm del producto adicional. También puede verse a partir de la tabla que solo los aditivos de la presente invención dan una protección excelente con más pasivación también.

Tabla IV datos de la prueba dinámica

Experimento No.	Compuesto	Dosificación en ppm (100 %)	Dosificación eficaz en ppm	Pérdida de peso en mg	Tasa de corrosión MPY	Eficiencia de inhibición de corrosión	Dosis de pasivación en ppm
1	Blanco	--	--	7,5	37,5	--	--
2	EJEMPLO 3a	--	--	0 0,2	0 1	100 97	200 100
3	EJEMPLO 3a	30	15	0 0	0 0	100 100	200 100

Tendencia a obstrucción de los aditivos de la invención:-

Las tendencias a obstrucción de los aditivos de la presente invención se determinaron al calentar una solución al 1 %

de los aditivos en el aceite a aproximadamente 290 °C durante aproximadamente 2 horas. Se descubrió que los aditivos de los Ejemplos 3a y 3b no dieron ninguna turbidez o precipitado confirmando que no tiene lugar obstrucción. Precipitantes insignificantes se encontraron en el ejemplo 2a y 2b. El aditivo 1 y 2 de la técnica anterior (por favor véase la sección del análisis térmico por los detalles del aditivo del arte anterior) demostró precipitados pesados. El tributilfosfato, otro aditivo comúnmente usado para la inhibición de corrosión por ácido nafténico, también demostró altas cantidades de turbidez.

Los resultados anteriores demuestran las ventajas de ésteres de fosfato polimérico.

Análisis de estabilidad térmica:-

Los estudios de estabilidad térmica se compararon con los aditivos de la técnica anterior llamados éster de fosfato de -2 etil hexilo, que se prepararon haciendo reaccionar el 73,34 % en peso de 2-etil hexanol con un 26,66 % en peso de pentóxido de fósforo, el cual en la tabla a continuación se identifica como técnica anterior 1, y se descubrió que tiene contenidos de fósforo de aproximadamente el 11,5 % en peso; y al hacerse reaccionar con el 64,72 % en peso de 2-etil hexanol con el 35,28 % en peso de pentóxido de fósforo, el cual en la tabla a continuación se identifica como técnica anterior 2, y se descubrió que tiene contenidos de fósforo de aproximadamente el 15,4 % en peso, y los resultados de estabilidad térmica se dan en la Tabla V a continuación.

Tabla V: análisis termogravimétrico

Producto	% de fósforo	Temp. °C a 50 % de pérdida	Residuo a 600 °C
TÉCNICA ANTERIOR 1	11,5	220	28,5632
TÉCNICA ANTERIOR 2	15,4	192	36,9247
Ejemplo 2 ^a	2,50	393	9,0379
Ejemplo 3a	2,28	384	5,9965
Ejemplo 2b	3,0	390	7,3786

La prueba de análisis térmico de los aditivos de la presente invención y de los aditivos de la técnica anterior se llevó a cabo en el Analizador Termogravimétrico Mettler Toledo. Un peso conocido de la muestra fue calentada en el analizador de 30 °C a 600 °C a un ritmo de 10° C/minuto bajo una atmosfera de nitrógeno. La temperatura a la cual el 50 % de pérdida en peso de la muestra ocurre y se toma como la estabilidad térmica representativa. El peso del residuo obtenido a 600 °C y la temperatura al 50 % de pérdida de peso se presentan en la Tabla V. El peso del residuo es indicativo de la tendencia del aditivo, a depositarse en zonas de alta temperatura de los equipos como hornos, lo cual puede provocar obstrucciones en el equipo mientras funciona.

Análisis acerca de la estabilidad térmica:

Puede observarse a partir de la tabla anterior que los compuestos de la invención (ejemplo 2a a ejemplo 3b, ejemplo 2b) la temperatura del 50 % de pérdida de peso varía de (393 °C, 384 °C a 393 °C) respectivamente. Estos valores son muchos más altos en comparación con los aditivos anteriores que tienen un valor de solo 220 °C y 192 °C. Estos descubrimientos indican claramente la estabilidad térmica más alta de los compuestos de la presente invención cuando se comparan con los compuestos de la técnica anterior.

El experto en la materia sabe que es deseable tener aditivos con estabilidad térmica más alta ya que estos no se descompondrán formando productos volátiles que darían lugar a obstrucciones y contaminación de otras corrientes. La otra ventaja del compuesto térmicamente estable es que retienen su eficiencia de inhibición de corrosión a temperaturas más altas.

Los datos anteriores establecen claramente que los derivados de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno sorprendentemente tienen estabilidad térmica sustancialmente alta a temperaturas elevadas en comparación con el éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno correspondiente.

También se observa que el tratamiento de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno con óxido butileno de acuerdo con la presente invención da como resultado una reducción de los contenidos de fósforo y también su residuo a 600 °C.

También puede verse a partir de la tabla anterior que los compuestos de la invención dejan mucho menos residuos a 600 °C. El residuo obtenido por los compuestos de la invención (experimentos 2a, 2b, 3b, en la tabla anterior) es mucho menor que los de los aditivos anteriores [Técnica anterior 1 y Técnica anterior 2] que es un 28,5632 y un 38,9247 % (en la tabla). Los datos anteriores indican claramente que los compuestos de la invención tendrán menor tendencia de ser depositados en las áreas de horno.

En vista de los descubrimientos anteriores, los derivados de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno son la elección más preferida de la presente invención.

5 En consecuencia, se entiende muy bien que los inhibidores de corrosión por ácido nafténico, particularmente los derivados de óxido de la presente invención, y preparados de acuerdo con la presente invención, que se ha descubierto que son de naturaleza polimérica, son capaces de sobrepasar los problemas descritos anteriormente y los problemas de la técnica anterior.

10 Como también se ha establecido con la ayuda de los siguientes ejemplos, los inhibidores de corrosión por ácido nafténico de la presente invención se han descubierto que tienen una estabilidad térmica efectiva a temperaturas elevadas. No se ha descubierto que estos inhibidores se descompongan y se depositen en las superficies metálicas del reactor/la unidad de destilación. Estos inhibidores no se han descubierto que provoquen obstrucción y otros problemas asociados, y por lo tanto, son capaces de tratar eficazmente el petróleo crudo indio y petróleo crudo de otros países como China, África y Europa sin provocar corrosión debida a la presencia de ácido nafténico.

Además, los inhibidores de corrosión de la presente invención también han demostrado ser eficaces para posibles concentraciones de ácido nafténico en la corriente sin provocar desventajas asociadas.

15 Además, los experimentos anteriores también confirman que los inhibidores, particularmente los derivados de óxido de la presente invención, tienen menor acidez y no se ha demostrado que contribuyan a la acidez de la corriente que es tratada, y se ha notado que tienen menores cantidades y más eficaces de fósforo.

Puede observarse que la eficacia de los inhibidores presentes se ha comprobado para petróleo crudo que contenga ácido nafténico, pero estos son adecuados para petróleo crudo que contiene ácido nafténico y compuestos de azufre.

20

REIVINDICACIONES

1. Un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico que consiste en éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleo crudo/materia prima/corrientes de hidrocarburo que contienen ácido nafténico y
5 en el que dicho inhibidor demuestra estabilidad térmica del 50 % de pérdida de peso como se determina por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperaturas que varía de 350 °C a 400 °C como se mide por el procedimiento descrito en la descripción.
2. Un inhibidor de la corrosión por ácido nafténico que consiste en derivado de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleo crudo/materia
10 prima/corrientes de hidrocarburo que contienen ácido nafténico y en el que dicho inhibidor demuestra estabilidad térmica del 50 % de pérdida de peso como se determina por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperaturas que varía de 350 °C a 400 °C como se mide por el procedimiento descrito en la descripción.
3. Un inhibidor de la corrosión nafténica como se reivindica en la **reivindicación 1 o 2**, en el que dicho inhibidor tiene una acidez que varía de 1 mg KOH/g a 80 mg KOH/g como se determina por la valoración de las muestras contra
15 KOH alcohólico normal.
4. Un inhibidor de la corrosión nafténica como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho inhibidor tiene contenidos de fósforo que varían del 2 % al 5 % del inhibidor.
5. Un procedimiento para preparar un inhibidor de la corrosión nafténica como se reivindica en la **reivindicación 1**,
20 que comprende hacer reaccionar anhídrido poliisobutilen succínico [PIBSA] con un glicol para formar éster succinato de poliisobutileno, que se hace reaccionar con pentóxido de fósforo para dar como resultado el éster de fosfato polimérico de ésteres succinato de poliisobutileno.
6. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 5**, en el que dicho glicol se selecciona de mono-glicoles,
25 glicoles alifáticos, aril glicoles, di-glicoles, y di-glicoles alifáticos, aril di-glicoles, particularmente mono-glicoles, glicoles alifáticos, aril glicoles, más particularmente etilenglicol.
7. Un procedimiento como se reivindica en las **reivindicaciones 5 o 6**, en el que dichos glicol y PIBSA se toman en una relación molar que varía de 1: 0,4 a 1:1 mol.
8. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 5**, en el que dicho pentóxido de fósforo y dicho éster
30 succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí se toman en una relación de P_2O_5 a éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí de 0,01 a 4 moles de P_2O_5 a 1 mol de éster succinato de poliisobutileno terminado con hidroxí.
9. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 5**, en el que dicho PIBSA se prepara haciendo reaccionar
35 poliisobutileno altamente reactivo con anhídrido maleico, en el que el poliisobutileno altamente reactivo es un poliisobutileno (PIB) que tiene al menos el 50 %, preferentemente el 70 % o más, de los dobles enlaces olefínicos terminales del tipo vinilideno.
10. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 9**, en el que dicho poliisobutileno altamente reactivo se
hace reaccionar con anhídrido maleico después de tomar una relación molar que varía de 1:0,5 a 1:1.
11. Un procedimiento para preparar un inhibidor de la corrosión nafténica como se reivindica en la **reivindicación 2**,
40 que comprende hacer reaccionar ésteres de fosfato poliméricos de éster succinato de poliisobutileno de la **reivindicación 1** con un compuesto oxirano para dar como resultado derivados de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno.
12. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 11**, en el que dicho compuesto oxirano se selecciona
de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, preferentemente el compuesto oxirano es óxido de butileno,
más preferentemente es óxido de 1,2 butileno.
13. Un procedimiento como se reivindica en las **reivindicaciones 11 o 12**, en el que dicho inhibidor tiene una
45 estabilidad térmica de aproximadamente el 50 % de pérdida de peso como se determina por el análisis termogravimétrico en un intervalo de temperatura que varía de 350 °C a 400 °C y una acidez que varía de 1 mg KOH/g a 20 mg KOH/g como se determina por la valoración de las muestras contra muestras de KOH alcohólico normal y contenidos de fósforo que varían del 1 % al 5 % del inhibidor.
14. Un procedimiento para inhibir la corrosión por ácido nafténico sobre superficies metálicas de las unidades de
50 procesamiento que procesan la corriente que contiene ácido nafténico en un reactor comprende las siguientes etapas:
 - a) calentar la corriente que contiene ácido nafténico para evaporar una porción de la misma;
 - b) permitir que los vapores de la corriente se eleven en una columna de destilación;
 - c) condensar una porción de los vapores de la corriente que pasa a través de la columna de destilación para

producir un destilado;

d) añadir al destilado una cantidad suficiente de inhibidor de la corrosión por ácido nafténico de tal manera que se logre la inhibición de la corrosión por ácido nafténico;

- 5 e) permitir que el destilado que contiene el aditivo inhibidor de la corrosión por ácido nafténico entre en contacto sustancialmente con todas las superficies metálicas de la unidad de destilación de tal manera que se forme una película protectora en las mismas, por lo que dicha superficie se inhibe contra la corrosión;

en el que el procedimiento se **caracteriza porque** se añade una cantidad de inhibición de corrosión del inhibidor de la corrosión por ácido como se reivindica en la **reivindicación 1** o la **reivindicación 2**.

- 10 15. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 14**, en el que dicha cantidad de inhibición de corrosión del aditivo inhibidor de corrosión por ácido nafténico varía de 1 a 2000 ppm.

16. Un procedimiento como se reivindica en la **reivindicación 14 o 15**, en el que dicha corriente incluye petróleo crudo, materia prima y corrientes de hidrocarburo y/o fracciones de los mismos.

- 15 17. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las **reivindicaciones 14 a 16**, en el que dicho inhibidor se añade al destilado que después se devolverá al reactor, o que entra en contacto con las superficies internas metálicas del reactor de tal manera que las superficies metálicas se protejan sustancialmente de la corrosión por ácido nafténico.

18. Uso de un aditivo éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno como se reivindica en la **reivindicación 1** como inhibidor de la corrosión por ácido nafténico para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleos crudos/materias primas/corrientes de hidrocarburo.

- 20 19. Uso de un aditivo derivado de óxido de éster de fosfato polimérico de éster succinato de poliisobutileno como se reivindica en la **reivindicación 2** como inhibidores de la corrosión por ácido nafténico para inhibir la corrosión por ácido nafténico en petróleos crudos/materias primas/corrientes de hidrocarburo.