



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0808579-0 A2



* B R P I 0 8 0 8 5 7 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 27/03/2008

(43) Data da Publicação: 09/09/2014
(RPI 2279)

(51) Int.Cl.:

C10G 51/06

(54) Título: "COMPOSIÇÃO INIBIDORA E PROCESSO PARA INIBIÇÃO DE CORROSÃO PROVOCADA POR ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU ENXOFRE EM ALTA TEMPERATURA ATRAVÉS DE COMPOSTOS DE ENXOFRE ORGANO FOSFORADO E SUAS COMBINAÇÕES" **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2007 IN 604/MUM/2007

(73) Titular(es): DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED

(72) Inventor(es): Mahesh Subramaniyam

(74) Procurador(es): Simbolo Marcas e Patentes Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT IN2008000195 de 27/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/120236 de 09/10/2008

**“COMPOSIÇÃO INIBIDORA E PROCESSO PARA INIBIÇÃO DE CORROSÃO
PROVOCADA POR ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU ENXOFRE EM ALTA
TEMPERATURA ATRAVÉS DE COMPOSTOS DE ENXOFRE
ORGANOFOSFORADO E SUAS COMBINAÇÕES”**

5 Campo da Invenção

A presente invenção refere-se à inibição da corrosão de metal em hidrocarbonetos ácido quente, e mais particularmente, à inibição da corrosão de ferro – contendo metais em hidrocarbonetos ácido quente, especialmente quando a acidez é derivada da presença do ácido naftênico. A
10 invenção é também útil para a inibição da corrosão por enxofre.

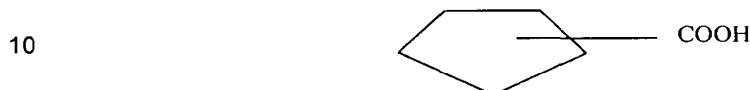
Técnica Anterior

É bem sabido na técnica que o processamento de petróleo cru e suas várias frações causam danos às tubulações e outros equipamentos associados devido à corrosão por ácido naftênico. Estas causam
15 corrosão ao equipamento usado para destilar, extrair, transportar e processar os crus. De modo geral, a corrosão pelo ácido naftênico ocorre quando o óleo bruto em processamento possui um número de neutralização ou um número ácido total (TAN), expresso como miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos em uma amostra de um grama, acima de 0,2. É também
20 sabido que o hidrocarboneto contendo ácido naftênico fica a uma temperatura entre aproximadamente 200° C. e 400° C. (aproximadamente 400° F.-750° F.), e também, quando as velocidades de fluido são altas ou líquidas afetam as superfícies do processo, por exemplo, nas linhas de transferência, nas curvas de retorno e nas áreas restritas de fluxo.

25 Os problemas de corrosão em operações de refinamento de petróleo associadas com o ácido naftênico constituintes e compostos de enxofre em óleo bruto foram reconhecidos por muitos anos. Esta corrosão é particularmente severa nas unidades de destilação atmosférica e à vácuo a temperaturas entre 400° F. e 790° F. Outros fatores que contribuem para a
30 corrosividade dos óleos brutos contendo ácido naftênico incluem a quantidade de ácido naftênico presente, a concentração de compostos de enxofre, a velocidade

e a turbulência do fluxo nas unidades e a localização na unidade (por exemplo, interface líquido/vapor).

Como é comumente utilizado, o ácido naftênico é um termo coletivo para determinados ácidos orgânicos presentes em vários óleos brutos. Apesar da possibilidade de haver quantidades menores de outros ácidos orgânicos, entende-se que a maior parte dos ácidos no óleo bruto de base naftênica são em caráter, por exemplo, com uma estrutura anel padrão como segue:



O peso molecular do ácido naftênico pode ser estendido por uma grande variação. Entretanto, a maior parte do ácido naftênico dos óleos brutos é encontrada em gasóleo e óleo lubrificante leve. Quando os hidrocarbonetos contendo este ácido naftênico entram em contato com metais contendo ferro, especialmente em temperaturas elevadas, surgem sérios problemas de corrosão.

A corrosão por ácido naftênico assola a indústria da refinaria há muitos anos. Este material corrosivo consiste de, predominantemente ácidos monocíclicos ou bicíclicos com uma variação de ebulição entre 350° e 650° F. Estes ácidos tendem a concentrar nas frações mais pesadas durante a destilação do petróleo bruto. Assim, locais como tubo do forno, linhas de transferência, *internals* da torre de fracionamento, seções de alimentação e refluxo de colunas, trocadores de calor, bandejas inferiores e condensadores são os primeiros locais de ataque para o ácido naftênico. Ainda, quando os altos estoques de óleo bruto em ácido naftênico são processados, pode ocorrer uma corrosão séria nas tubulações de aço de carbono ou de aço ferrítico da fornalha e na parte inferior da torre. Recentemente, cresceu o interesse no controle deste tipo de corrosão nas unidades de processamento de hidrocarbonetos devido à presença de ácido naftênico no petróleo cru de locais como China, Índia, África e Europa.

Óleos brutos são misturas de hidrocarboneto que têm uma variedade de estruturas moleculares e consequentes variações de propriedades físicas. As propriedades físicas do ácido naftênico que podem estar presentes nas misturas de hidrocarboneto também variam com as mudanças no peso molecular, assim como a fonte de óleo contendo o ácido. Portanto, a caracterização e o comportamento destes ácidos não são bem entendidos. Um método bem conhecido usado para "quantificar" a concentração de ácido no óleo bruto é a titulação com KOH do óleo. O óleo é titulado com KOH, uma base forte, para um ponto final que assegure que todos os ácidos na amostra tenham sido neutralizados. A unidade desta titulação é mg de KOH/grama de amostra e é referido como "Número de Ácido Total" (TAN) ou Número de Neutralização. Ambos os termos são usados de modo intercambiável na aplicação.

A unidade de TAN é comumente usada, já que não é possível calcular a acidez do óleo em termos de mols de ácido, ou qualquer outro dos termos analíticos usuais para conteúdo de ácido. As refinarias usam TAN como uma diretriz geral para prever a corrosão pelo ácido naftênico. Por exemplo, muitas refinarias misturam seu óleo bruto ao TAN=0,5, assumindo que nestas concentrações a corrosão pelo ácido naftênico não ocorrerá. Entretanto, esta medida não tem sido bem sucedida na prevenção da corrosão pelo ácido naftênico.

A corrosão pelo ácido naftênico é muito dependente da temperatura. A variação de temperatura, geralmente aceita para esta corrosão fica entre 205°C e 400°C (400°F e 750°F). O ataque da corrosão por estes ácidos abaixo de 205°C não foi ainda relatado na literatura publicada. Já para o limite superior, os dados sugerem que as taxas de corrosão atingem um máximo de aproximadamente 600°-700°F e, assim, começa a diminuir.

A concentração e a velocidade da mistura ácido/óleo são também fatores importantes que influenciam a corrosão pelo ácido naftênico. Este é evidenciado pelo surgimento das superfícies afetadas pela corrosão pelo ácido naftênico. A maneira da corrosão pode ser deduzida das variações de padrões e cor nas superfícies corroídas. Sob algumas condições, a superfície de metal é uniformemente afinada. As áreas afinadas também ocorrem quando ácido

condensado escorre pelas paredes de um navio. Alternativamente, na presença de ácido naftênico, ocorrem, frequentemente, pites em tubulações ou nas emendas. Normalmente, o metal externo ao pite é coberto com um filme de sulfeto pesado, preto, enquanto a superfície do pite tem apenas um filme fino, de cor variando do cinza para o preto. Além disso, outro padrão de corrosão é a corrosão-erosão, que possui um padrão característico de sulcos com extremidades afiadas. A superfície aparece limpa, sem nenhum subproduto visível. O padrão da corrosão de metal é indicativo do fluxo de fluido dentro do sistema, já que o contato maior com as superfícies permite que uma maior quantidade de corrosão ocorra. Portanto, os padrões de corrosão apresentam informação de acordo com o método de corrosão que tenha ocorrido. Também, quanto mais complexa a corrosão, tal como, ao aumentar a complexidade da uniformidade aos pites à corrosão-erosão, o menor é o valor TAN que aciona o comportamento.

A informação apresentada pelos padrões de corrosão indica se o ácido naftênico é o agente corrosivo, ou se o processo de corrosão ocorre como um resultado do ataque por enxofre. A maior parte do óleo bruto contém sulfeto de hidrogênio e, portanto, forma prontamente filmes de sulfeto de ferro no aço carbono. Em todos os casos que tenham sido observados no laboratório ou no campo, as superfícies metálicas foram cobertas com um filme de alguma maneira. Na presença do sulfeto de hidrogênio, o filme formado é invariavelmente o sulfeto de ferro, enquanto que em alguns casos em que os testes foram feitos em condições livres de enxofre, o metal é coberto com óxido de ferro, devido a ter sempre água ou oxigênio suficiente para produzir um filme fino nas plaquetas de metal.

Os testes utilizados para determinar a extensão da corrosão pode também servir como indicadores do tipo de corrosão que ocorre dentro de uma unidade específica de tratamento de hidrocarboneto. As plaquetas de metal podem ser inseridas no sistema. Como estão corroídas, elas perdem materiais. Esta perda de peso é registrada em unidades de mg/cm^2 . Portanto, a taxa de corrosão pode ser determinada a partir das medidas da perda de peso. Então, a razão da taxa de corrosão para o produto de corrosão

(mpy/mg/cm.sup.2) é calculado. Este é ainda outro indicador do tipo do processo de corrosão que tenha ocorrido, porque foi observado que, se esta razão for menor do que 10, há muito pouco ou nenhuma contribuição de ácido naftênico ao processo de corrosão. Entretanto, se a razão exceder 10, então o ácido naftênico é um contribuinte significativo ao processo de corrosão.

Distinguir entre o ataque de sulfitação e corrosão causado pelo ácido naftênico é importante, porque são diferentes cuidados necessários, dependendo do agente de corrosão. Normalmente, a retardação da corrosão causada pelos compostos de enxofre em temperaturas elevadas é realizada pelo aumento da quantidade de cromo na liga que é usada na unidade de tratamento de hidrocarboneto. Uma variação de ligas pode ser empregada, de 1,25% Cr a 12% Cr, ou talvez ainda maior. Infelizmente, estas apresentam pouca ou nenhuma resistência ao ácido naftênico. Para compensar os efeitos de corrosão de enxofre e ácido naftênico, um aço inoxidável austenítico que contenha no mínimo 2,5% molibdênio, deve ser utilizado. Sabe-se que o problema corrosivo é agravado por temperaturas elevadas necessárias para refinar e craquear o óleo e pela acidez do óleo que é causado, primeiramente, por altos níveis de ácido naftênico natural aos óleos brutos. Os ácidos naftênicos são corrosivos entre a variação de aproximadamente 175°C a 420°C. Em temperaturas mais altas, os ácidos naftênicos estão na fase de vapor e em temperaturas mais baixas a taxa de corrosão não é séria. A corrosividade do ácido naftênico parece ser excepcionalmente séria na presença dos compostos de sulfeto, como sulfeto de hidrogênio, mercaptanos, enxofre elementar, sulfetos, dissulfetos, polissulfetos e tiofenóis. A corrosão devido aos compostos de enxofre torna-se significativa em temperaturas baixas como 450°F. A geração catalítica de sulfeto de hidrogênio pela decomposição térmica de mercaptanos foi identificada como uma causa da corrosão sulfídica.

O enxofre nos óleos brutos, que produzem sulfeto de hidrogênio em temperaturas mais altas, também agrava o problema. O interesse da variação da temperatura para este tipo de corrosão está na variação de aproximadamente 175°C a aproximadamente 400°C, especialmente aproximadamente 205°C a aproximadamente 400°C.

Várias abordagens para controlar a corrosão pelo ácido naftênico incluíram a neutralização e/ou remoção de ácido naftênico de óleo bruto sendo processado; misturando óleos com número baixo de ácido, com óleos com alto número de ácido para reduzir o número geral de neutralização; e o uso de ligas resistentes à corrosão relativamente caras na construção da tubulação e equipamento associado. Estas tentativas são geralmente desvantajosas no sentido que exigem processamento adicional e/ou adicionam custos substanciais ao tratamento de óleo bruto. Alternativamente, vários inibidores de corrosão a base de aminas e amidos estão comercialmente disponíveis, mas estes são geralmente ineficazes em um ambiente de alta temperatura de corrosão pelo ácido naftênico. A corrosão por ácido naftênico é prontamente distinguida dos problemas de sujeira convencional como depósito de coque e polímeros que podem ocorrer no craqueamento de etileno e outras reações do processamento de hidrocarboneto utilizando matéria-prima à base de petróleo. A corrosão por ácido naftênico produz uma ranhura característica do metal em contato com fluxo corrosivo. Em contraste, os depósitos de coque geralmente possuem efeitos corrosivos devido à carburização, à erosão e à poeira de metal.

Devido à estas abordagens não terem sido totalmente satisfatórias, a abordagem aceita na indústria é construir a unidade de destilação ou as porções expostas à corrosão por ácido naftênico/enxofre, com os metais resistentes como aço inoxidável de alta qualidade ou ligas contendo quantidades mais altas de cromo e molibdênio. A instalação da corrosão – ligas resistentes é capital intensiva, já que as ligas como aços inoxidáveis 304 e 316 são às vezes, o custo do aço carbono. Entretanto, nas unidades ainda não há uma necessidade de apresentar tratamento de inibição contra este tipo de corrosão. Os inibidores de corrosão da técnica anterior para ambientes de ácido naftênico incluem inibidores de corrosão em filme a base de nitrogênio. Entretanto, estes inibidores de corrosão são relativamente ineficazes em um ambiente de alta temperatura dos óleos de ácido naftênico.

Enquanto vários inibidores de corrosão são conhecidos em varias técnicas, a eficácia e utilidade de qualquer inibidor específico de corrosão é dependente das circunstâncias específicas em que é aplicado. Assim,

a eficácia ou utilidade sob uma determinada circunstância, com frequência não implica a mesma para outro grupo de circunstâncias. Como resultado, um grande número de inibidores de corrosão foi desenvolvido e está em uso para a aplicação a vários sistemas, dependendo do meio tratado, o tipo de superfície que é suscetível à corrosão, o tipo de corrosão encontrada, e as condições a que o meio é exposto. Por exemplo, a patente americana No. 3.909.447 descreve determinados inibidores de corrosão como úteis contra a corrosão em sistemas aquosos oxigenados de temperatura relativamente baixa como sistemas de injeções de água, torres de resfriamento, lama de perfuração, perfuração a ar e auto-radiador. Esta patente também observa que muitos inibidores de corrosão capazes de operar em sistemas não aquosos e/ou não oxigenados operam fracamente em sistemas aquosos e/ou oxigenados. O oposto também é verdadeiro. O simples fato de que um inibidor que tenha mostrado eficácia em sistemas aquosos oxigenados não sugere que tenha mostrado eficácia em um hidrocarboneto. Além disso, o simples fato de que um inibidor tenha sido eficaz em temperaturas relativamente baixas, não indica que seria eficaz em temperaturas elevadas. Na verdade, é comum para inibidores que sejam eficazes em temperaturas relativamente baixas tornarem-se ineficazes em temperaturas como 175°C a 400°C encontradas na refinaria de petróleo. Nestas temperaturas, a corrosão é notoriamente um problema e difícil de aliviar. Assim, a patente americana No. 3.909.447 não contém nenhum ensinamento ou sugestão que tenha sido eficaz em sistemas não aquosos, como fluidos de hidrocarboneto especialmente fluidos de hidrocarboneto quente. Nem há indicação na patente americana No. 3.909.447 de que os compostos revelados nesta sejam eficazes contra a corrosão pelo ácido naftênico sob estas condições.

Os sistemas de destilação atmosférica e a vácuo estão sujeitos à corrosão pelo ácido naftênico quando processam determinados óleos brutos. Tratamentos atualmente utilizados são reagentes térmicos em temperaturas de uso. No caso de inibidores a base de fósforo, acredita-se que leve a um filme de superfície de metal fosfato. O filme é mais resistente à corrosão pelo ácido naftênico do que o aço da base. Estes inibidores são relativamente voláteis e exibem variações de destilação muito estreitas. Eles são

alimentados na coluna acima ou abaixo do ponto de corrosão, dependendo da variação de temperatura. Os inibidores polissulfeto decompõem em misturas complexas de polissulfetos mais altos e mais baixos, e talvez, enxofre elementar e mercaptanos. Assim, a volatilidade e proteção oferecidas não são previsíveis.

5 Os problemas causados pela corrosão pelo ácido naftênico nas refinarias e nas soluções da técnica anterior ao problema foram descritos na íntegra na literatura.

A patente americana No. 3.531.394 para Koszman descreveu o uso de compostos de fósforo e/ou bismuto na zona de craqueamento das fornalhas de vapor de petróleo para inibir a formação de coque nas paredes da tubulação da fornalha.

A patente americana No. 3.531.394 para Koszman descreveu o uso de compostos de fósforo e/ou bismuto na zona de craqueamento das fornalhas de vapor de petróleo para inibir a formação de coque nas paredes da tubulação da fornalha.

A patente americana No. 4.024.049 para *Shell et al* revela compostos substancialmente como descritos e reivindicados na presente invenção para uso como anti-incrustante de refinaria. Enquanto eficazes como materiais anti-incrustante, os materiais deste tipo não foram outrora utilizados como inibidores de corrosão da maneira aqui determinada. Enquanto esta referência atinge a adição de ésteres de tiofosfato como aqueles usados na invenção tema à alimentação de entrada, devido à natureza não volátil dos materiais ésteres, eles não destilam na coluna para proteger a coluna, a tubulação de bombeamento circular, ou ainda, etapas do processo. Descobri que ao injetar os ésteres de tiofosfato como aqui mostrado, obtém-se uma atividade surpreendente na prevenção da ocorrência da corrosão pelo ácido naftênico nas colunas de destilação, tubulação de bombeamento circular e equipamentos relacionados.

A patente americana No. 4.105.540 para Weinland descreve compostos contendo fósforo como aditivos anti-incrustantes em fornalhas de craqueamento de etileno. Os compostos de fósforo empregados são compostos mono- e diéster de fosfato e fosfito, tendo no mínimo uma porção de

hidrogênio em complexo com uma amina. A patente americana No. 4.443.609 revela determinados ácidos fosfônicos tetrahidrotiazole e ésteres como sendo úteis como inibidores de corrosão por ácido. Estes inibidores podem ser preparados pela reação de determinados 2,5-dihidrotiazoles com um fosfito de dialquil. Enquanto destes ácidos fosfônicos tetrahidrotiazole ou ésteres têm boas propriedades de corrosão e inibição, eles tendem a fraturar em aplicações de alta temperatura com possível emissão de substâncias desagradáveis e tóxicas.

É também sabido que os compostos contendo fósforo prejudicam a função de vários catalisadores usados para tratar o óleo bruto, por exemplo, em unidades fixas de hidrotreatamento e de hidrocrackeamento. Os processadores de óleo bruto estão frequentemente em um predicamento, porque se o estabilizador de fosfito não for usado, então o ferro pode acumular no hidrocarboneto até 10 a 20 ppm e prejudicar o catalisador. Apesar dos inibidores não contendo fósforo estarem comercialmente disponíveis, eles são geralmente menos eficazes do que os compostos contendo fósforo.

A patente americana No. 4.542.253 para *Kaplan et al* descreveu um método melhorado de redução de incrustamento e corrosão em fornalhas de craqueamento de etileno usando matéria-prima de petróleo, incluindo no mínimo 10 ppm de um composto de amina éster tiofosfito ou tiofosfato, fosfato, fosfito, complexo, solúvel em água, caracterizado pelo fato de que a amina possui um coeficiente de partição maior do que 1,0 (solubilidade igual no solvente aquoso e no hidrocarboneto).

A patente americana No. 4.842.716 para *Kaplan et al* descreve um método melhorado para reduzir o incrustamento e corrosão no mínimo 10 ppm de uma combinação de um composto de fósforo anti-incrustante e um inibidor de filme. O composto de fósforo é um composto de éster fosfato, fosfito, tiofosfito ou tiofosfato. O inibidor de filme é um composto imidazolina.

A patente americana No. 4.941.994 *Zetmeisl et al* revela um inibidor de corrosão pelo ácido naftênico, compreendendo um dialquil ou trialquifosfito em combinação com uma tiazolina opcional.

Um avanço significativo nos inibidores de corrosão pelo ácido naftênico contendo fósforo foi relatado na patente americana No. 4.941.994.

Nesta invenção é revelado que a corrosão de metal em hidrocarbonetos ácidos líquidos é inibida pela presença de uma quantidade inibidora de corrosão de um fosfito dialquil e/ou triálquil com uma tiazolina opcional.

Enquanto o método descrito na patente americana No. 4.941.994 apresenta melhorias significantes sobre as técnicas anteriores, todavia, há sempre um desejo de intensificar a habilidade dos inibidores de corrosão, enquanto reduzem a quantidade de compostos contendo fósforo que podem prejudicar a função de vários catalisadores usados para tratar óleo bruto, assim como um desejo para que estes inibidores que podem ser produzidos a partir de um custo menor ou mais materiais de inicialização estejam disponíveis.

Outra abordagem à prevenção da corrosão pelo ácido naftênico é o uso de um agente químico para formar uma barreira entre o óleo bruto e o equipamento da unidade de processamento de hidrocarboneto. Esta barreira ou filme evita que os agentes corrosivos alcancem a superfície de metal, e é geralmente, um material hidrofóbico. *Gustavsen et al.* A reunião NACE Corrosão 89, artigo no. 449 17-21 de abril de 1989 detalham as exigências para um bom agente de filme. A patente americana No. 5.252.254 revela um destes agentes de formação de filme, fenol substituto alquila sulfonado, e eficaz contra a corrosão pelo ácido naftênico.

A patente americana No. 5.182.013 emitida para *Petersen et al.* em 26 de janeiro de 1993 descreve outro método de inibição de corrosão pelo ácido naftênico do óleo bruto, compreendendo a introdução no óleo de uma quantidade eficaz de um polissulfeto orgânico. A revelação da patente americana No. 5.182.013 é incorporada na presente invenção como referência. Este é outro exemplo de uma espécie de enxofre inibidor de corrosão. A sulfitação como uma fonte de corrosão foi acima detalhada. Apesar do processo não ser bem entendido, foi determinado que, enquanto o enxofre pode ser um agente anti-corrosivo eficaz em pequenas quantidades, em concentrações suficientemente altas, torna-se um agente de corrosão.

O fósforo pode formar uma barreira eficaz contra corrosão sem enxofre, mas a adição de agentes de sulfitação ao fluxo do processo, contendo fósforo, produz um filme composto de sulfitos e fosfatos. Isto resulta no

melhor desempenho, assim como uma menor necessidade de fósforo. Esta invenção diz respeito à adição deliberada de agentes de sulfitação ao fluxo do processo, quando os materiais a base de fósforo são usados no controle da corrosão para acentuar esta interação.

5 Polissulfetos orgânicos (Babaian-Kibala, Patente americana No. 5.552.085), fosfito orgânico (Zetlmeisl, patente americana No. 4.941.994), e ésteres fosfato/fosfito (Babaian-Kibala, patente americana No. 5.630.964), foram reivindicados como eficazes na fase rica em hidrocarboneto contra corrosão pelo ácido naftênico. Entretanto, sua maior solubilidade em óleo
10 incorre no risco de contaminação por colateral por fósforo do fluxo destilado.

O ácido fosfórico foi primeiramente usado na fase aquosa para a formação de um filme complexo fosfato/ferro nas superfícies de aço para inibição da corrosão ou outras aplicações (Coslett, British patente 8.667, Patente americana Nos. 3.132.975, 3.460.989 e 1.872.091). O uso de ácido fosfórico em
15 ambientes não aquosos de alta temperatura (petróleo) foram relatados para fins de mitigação de incrustamento (patente americana No. 3.145.886).

Ainda existe uma necessidade contínua de desenvolver opções adicionais para mitigar a corrosividade dos ácidos brutos a baixo custo. Isto é especialmente verdadeiro em tempos de baixa margem de refinaria e uma
20 alta disponibilidade de óleo bruto corrosivo de fontes como Europa, China, ou África e Índia. A presente invenção endereça esta necessidade.

Em vista do supracitado, há uma necessidade de apresentar uma composição para apresentar inibição da corrosão pelo ácido naftênico eficaz em alta temperatura, assim como inibição da corrosão por
25 enxofre, que superarão as desvantagens das composições das técnicas anteriores.

Objetos e Vantagens da Presente Invenção

Adequadamente, os objetos e vantagens da presente invenção são descritos abaixo.

30 Um objeto da presente invenção é apresentar uma composição química que apresentará muito, eficazmente, a inibição da corrosão

pelo ácido naftênico em alta temperatura, assim como a inibição da corrosão por enxofre.

Outro objeto da presente invenção é apresentar uma composição de inibição à corrosão, que seja muito estável mesmo em altas
5 temperaturas.

Ainda outro objeto da presente invenção é apresentar uma composição de inibição à corrosão, tendo um valor ácido muito baixo.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se ao campo de
10 processamento de hidrocarbonetos que causam corrosão nas superfícies metálicas das unidades de processamento. A invenção direciona-se ao problema técnico da corrosão pelo ácido naftênico e / ou inibição da corrosão por enxofre, em alta temperatura e apresenta uma solução para inibir estes tipos de corrosão. A composição formada pela reação do poliisobutileno altamente reagente
15 (HRPIB) com pentassulfeto de fósforo na presença da quantidade catalítica de enxofre, apresenta alta eficácia na inibição da corrosão no caso da corrosão pelo ácido naftênico e da inibição da corrosão por enxofre em alta temperatura. A invenção é útil em todas as unidades de processamento de hidrocarboneto, tal como refinarias, colunas de destilação e outras indústrias petroquímicas.

Descrição da Invenção

A presente invenção usa o seguinte composto reagente a ser usado como inibidor de corrosão para inibir corrosão por ácido naftênico em alta temperatura. Este composto reagente é obtido pela reação de hidrocarboneto R_1 como olefinas com P_2S_5 (pentassulfeto de fósforo) na presença de pó de
25 enxofre. As olefinas preferidas possuem ligações duplas, em que a ligação dupla está presente internamente ou terminalmente. Os detalhes sobre o dito hidrocarboneto R_1 são apresentados abaixo.

Como anteriormente mencionado, o termo "hidrocarboneto" como usado na presente invenção significa qualquer um dos
30 grupos alquila, um grupo alquênico, um grupo alquínico, cujos grupos podem ser lineares, ramificados ou cíclicos, ou um grupo aril. O termo hidrocarboneto também inclui esses grupos, mas caracterizado pelo fato de que eles têm sido

opcionalmente substituídos. Se o hidrocarboneto é uma estrutura ramificada tendo substituinte(s) nesta, então a substituição pode ser na espinha do hidrocarboneto ou na ramificação; alternativamente, as substituições podem ser na espinha do hidrocarboneto e na ramificação.

5 Preferencialmente R_1 é um grupo alquila ou alquenil
opcionalmente substituído. Em um aspecto R_1 é um é um grupo alquila
opcionalmente substituído. Em outro aspecto, R_1 é um grupo alquenil
opcionalmente substituído.

O termo "alquênil" refere-se ao hidrocarboneto de cadeia ramificada ou de cadeia reta, que pode compreender uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Exemplos de grupos alquênil incluem propênil, butênil, isobutênil, pentênil, 2,2-metilbutênil, 3-metilbutênil, hexênil, heptênil, octênil, e polímeros destes.

Em um aspecto R₁ é um grupo alquila ou alquênio
15 ramificado opcionalmente substituído. Preferencialmente, R₁ é um grupo
poliisobutenil (PIB).

PIBs convencionais e assim chamados PIBs de "alta reatividade" (ver, por exemplo, EP-B-0565285) são adequados para uso nesta invenção. A alta reatividade neste contexto é definida como um PIB caracterizado pelo fato de que no mínimo 50%, preferencialmente 70% ou mais, das ligações duplas olefinicas terminais são do tipo vinilideno, por exemplo, os compostos GLISSOPAL disponíveis pela BASF.

Em um aspecto R_1 possui entre 10 e 1000 átomos de carbono, preferencialmente entre 4 e 200 átomos de carbono.

25 Em um aspecto, R₁ possui um peso molecular de 200 a 10000, preferencialmente de 200 a 1300.

O exemplo de olefinas de ligação internamente dupla inclui beta-olefinas

A razão de P_2S_5 para Olefina é preferencialmente 0,05 a 2 mol de P_2S_5 a 1 mol de Olefinas. O pó de enxofre está presente na quantidade catalítica, ou seja, pó de enxofre é 0,5% a 5% de Olefina por peso.

A configuração mais preferida da presente invenção é descrita abaixo:

Uma quantidade pesada de HRPIB (Poliisobutileno de Alta Reatividade), pentassulfeto de fósforo e pós de enxofre são carregados em
5 um frasco limpo de quatro colunas de fundo redondo, equipado com entrada para nitrogênio, misturador e termômetro, assim formando a mistura de reação.

Esta mistura de reação é agitada e aquecida em temperatura de 160°C sob purgação de gás nitrogênio. Nesta temperatura de 160
C, a reação leva à evolução do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S). A temperatura da
10 mistura de reação é agora mantida entre 160°C to 180 C, por um período de 1 hora a 2 horas. Então, a temperatura da mistura é elevada a 220°C. A mistura de reação é então mantida nesta temperatura de 220 °C por 6 horas.

A massa de reação resultante é então resfriada em temperatura de 100 °C, quando o gás nitrogênio é purgado na massa de reação
15 resultante para expulsar o sulfeto de hidrogênio ali presente. O composto de enxofre fosforoso poliisobutileno resultante é usado como um inibidor de corrosão pelo ácido naftênico de alta temperatura. Este composto é usado puro ou diluído em solvente apropriado como xileno, tolueno e solvente aromático, assim como qualquer outro solvente apropriado para obter a inibição da corrosão pelo ácido
20 naftênico em alta temperatura.

A presente invenção é direcionada a um método para inibir corrosão nas superfícies de metal das unidades de processamento que processam hidrocarbonetos como óleo bruto e suas frações contendo ácido naftênico. A invenção é explicada em detalhes na sua forma mais simples.
25 caracterizada pelo fato de que as seguintes etapas do método são executadas, quando é usado para processar óleo bruto em unidades de processo como unidade de destilação. Etapas similares podem ser usadas em unidades diferentes de processamento como tubulação de bombeamento circular, trocadores de calor e outras unidades de processamento.

30 Estas etapas do método são explicadas abaixo:

a) Aquecer o hidrocarboneto contendo ácido naftênico para vaporizar uma porção do hidrocarboneto;

b) Permitir que os vapores de hidrocarboneto aumentem em uma coluna de destilação

c) Condensar uma porção dos vapores do hidrocarboneto passando pela coluna de destilação para produzir um destilado;

5 d) Adicionar ao destilado, de 5 a 2000 ppm de um composto de enxofre fosfórico poliisobutileno da presente invenção;

e) Permitir que o destilado condensado, contendo o composto de enxofre fosfórico poliisobutileno, para contatar substancialmente as superfícies metálicas da unidade de destilação, para formar um filme protetor em
10 cada superfície, em que cada superfície é inibida contra corrosão.

É vantajoso tratar a coluna de destilação, bandejas, tubulação de bombeamento circular e equipamento relacionado para evitar a corrosão pelo ácido naftênico, quando vapores condensados dos fluidos de hidrocarboneto destilado entram em contato com um equipamento metálico a
15 temperaturas maiores que 200 °C, e, preferencialmente, 400°C. O aditivo composto de enxofre fosforoso poliisobutileno é geralmente adicionado ao destilado condensado e o destilado condensado entra em contato com as superfícies metálicas da coluna de destilação, acondicionamento, bandejas, tubulação de bombeamento circular e equipamento relacionado conforme o
20 destilado condensado escorre pela coluna e no tubo de destilação. O destilado pode também ser coletado como produto. Os inibidores de corrosão da invenção imediata permanecem no produto coletado resultante.

Na prática comercial, os aditivos desta invenção podem ser adicionados a um retorno destilado para controlar a corrosão em uma bandeja
25 de extração e na coluna de acondicionamento, enquanto uma segunda injeção pode ser adicionada a um retorno de vaporizador de óleo, imediatamente abaixo das bandejas de extração para proteger a torre de acondicionamento e as bandejas abaixo da bandeja de extração destilada. Não é tão crítico onde o aditivo da invenção é adicionado, desde que seja adicionado para destilar, de
30 modo que seja posteriormente retornado ao tubo de destilação, ou que entre em contato com as superfícies internas de metal da coluna de destilação, bandejas, tubulação de bombeamento circular e equipamentos relacionados.

O método de utilização do composto de enxofre fosforoso poliisobutileno da presente invenção para alcançar a inibição da corrosão pelo ácido naftênico de alta temperatura é explicado abaixo com ajuda dos exemplos 1 ao 4.

5 A discussão detalhada fornecida a baixo, com relação aos resultados apresentados na Tabela I a V para experiências descritas nos Exemplos 1 ao 4, explica a eficácia do composto aditivo da presente invenção na inibição da corrosão pelo ácido naftênico ou inibição da corrosão por enxofre em alta temperatura.

10 Com referência à Tabela I, em que a razão molar da HRPIB ao pentassulfeto de fósforo foi 1:1, é observado que, no teste estático, conforme a dosagem efetiva do composto aditivo da presente invenção foi aumentada de 150 ppm a 325 ppm, a eficácia da inibição da corrosão, como calculada pela fórmula dada no Exemplo 2, aumentou de 55,75% para 99,67%.

15 Com referência à Tabela II, em que a razão molar da HRPIB ao pentassulfeto de fósforo foi 1:0,25, é observado que, conforme a dosagem efetiva do composto aditivo da presente invenção foi aumentada de 250 ppm a 750 ppm, a eficácia da inibição da corrosão, como calculada pela fórmula dada no Exemplo 2, aumentou de 42,3 % para 97,72%.

20 Com referência à Tabela III, em que o poliisobutileno normal foi utilizado e a razão molar do poliisobutileno normal para o pentassulfeto de fósforo foi 1:0,35, a eficácia da inibição da corrosão, como calculada pela fórmula dada no Exemplo 2, foi 54,39% quando a dosagem eficaz de 300 ppm do composto aditivo da presente invenção foi usada.

25 Com referência à Tabela IV, foi observado que, no teste dinâmico com plaquetas passivadas, com razão molar de Poliisobutileno ao pentassulfeto de fósforo sendo 1:1 e com dosagem eficaz do composto aditivo da presente invenção mantida em 5 ppm, a eficácia da inibição da corrosão aumentou de 81,16% para 85,48%, conforme a dose de passivação aumentou de
30 250 ppm para 500 ppm.

Novamente, com referência à Tabela IV, no teste dinâmico, conforme a dosagem eficaz do composto aditivo da presente invenção

aumentou de 5 ppm para 15 ppm, (mantendo a mesma dosagem de passivação, ou seja, 500 ppm) a eficácia da inibição da corrosão, como calculada pela fórmula dada no Exemplo 2, aumentou de 85,48% para 100%.

Com referência à Tabela V, é observado que o composto
5 aditivo da presente invenção é também eficaz no controle da corrosão em alta temperatura de superfícies de metal em contato com fluxos de hidrocarboneto com alto conteúdo de enxofre.

Dessa maneira, é observado, a partir da discussão anterior, que o composto aditivo da presente invenção usado para inibição da
10 corrosão possui as seguintes características importantes de distinção como comparado à técnica anterior.

1) O inventor da presente invenção, após extensivas experiências, surpreendentemente, descobriu que o composto aditivo usado pelo inventor, ou seja, o composto aditivo formado pela reação do Poliisobutileno de
15 Alta Reatividade ou Poliisobutileno Normal, com Pentassulfeto Fosforoso, no único ADITIVO POLIMÉRICO, é altamente eficaz na inibição da corrosão em alta temperatura, como mostrado pelos resultados experimentais fornecidos nas Tabelas I e V.

A técnica anterior não mostra ou sugere o uso do aditivo
20 polimérico na inibição da corrosão pelo ácido naftênico ou inibição da corrosão por enxofre ou qualquer inibição de corrosão, em geral.

2) Outra característica que difere do composto aditivo da presente invenção é que este tem mais estabilidade térmica quando comparado aos compostos aditivos mostrados na técnica anterior, devido à natureza
25 polimérica do composto aditivo da presente invenção. Devido à sua alta estabilidade térmica, o composto aditivo da presente invenção é muito eficaz na inibição da corrosão naftênica em alta temperatura ou corrosão por enxofre em alta temperatura.

3) Ainda outra característica que difere do composto
30 aditivo da presente invenção é que, este tem muito pouca acidez quando comparado aos compostos aditivos da técnica anterior, por exemplo, os ésteres de fosfato da técnica anterior possuem acidez muito alta. Os ésteres de fosfato da

técnica anterior são conhecidos por terem a tendência ao decomporem-se, mesmo em temperaturas mais baixas, para formar ácidos fosfóricos, que ainda percorrem o fluxo do hidrocarboneto e reagem com superfícies de metal de equipamentos como acondicionamento da coluna de destilação, para formar o fosfato de ferro sólido. Estes sólidos prendem os orifícios dos equipamentos e, assim, levam ao incrustamento da coluna de destilação.

O composto aditivo da presente invenção não possui esta deficiência.

EXEMPLO 1

As quantidades pesadas de 68,16 gm do HRPB (Poliisobutileno de Alta Reatividade com peso molecular de 950 aproximadamente) comercialmente disponível, 30,31 gm de Pentassulfeto de Fósforo e 1,51 gm de Pó de Enxofre são carregadas em um frasco limpo com quatro colunas com fundo arredondado, equipado com entrada de N₂, agitador e termômetro, assim formando uma mistura de reação. Isto dá uma razão de mol 1:1 de Pentassulfeto de Fósforo para Olefina.

A mistura de reação foi agitada e aquecida a 160°C de temperatura sob purga de gás nitrogênio. A purga de gás N₂ levou à remoção do gás sulfeto de hidrogênio, que foi gerado durante a reação. A temperatura da mistura de reação foi mantida entre 160°C a 180°C, por um período de 1 hora a 2 horas. Então, a temperatura da mistura foi elevada a 220°C e a mistura foi mantida nesta temperatura por 6 a 10 horas.

A massa de reação resultante foi, então, resfriada a 100°C, quando o gás nitrogênio foi purgado nela, para extrair o gás sulfeto de hidrogênio presente nesta. O composto de enxofre fosforoso poliisobutileno resultante foi utilizado como um inibidor de corrosão pelo ácido naftênico de alta temperatura, assim como, inibidor de corrosão por enxofre. Este composto foi utilizado puro ou diluído em solvente apropriado como xileno, tolueno e solvente aromático, assim como qualquer outro solvente adequado para alcançar a inibição da corrosão pelo ácido naftênico em alta temperatura, bem como da corrosão por enxofre.

A síntese acima mencionada é executada por diferentes razões de móis do HRPIB ao Pentassulfeto Fosforoso. Uma síntese similar foi executada, utilizando poliisobutileno normal ao invés de HRPIB.

EXEMPLO 2

5 **Teste de Corrosão por Ácido Naftênico em Alta Temperatura**

Neste exemplo, várias quantidades de uma formulação a 50 % da composição preparada de acordo com o Exemplo 1, foram testadas para a eficácia da inibição da corrosão em plaquetas de aço em óleo quente contendo
10 ácido naftênico. Um teste de imersão de perda de peso da plaqueta foi utilizado para avaliar o composto da invenção para sua eficácia na inibição da corrosão pelo ácido naftênico a 290°C de temperatura. Foram utilizadas dosagens diferentes como 300, 400 e 600 ppm do composto da invenção como solução ativa a 50%.

15 Foi conduzido um teste estático em plaqueta de aço sem a utilização de qualquer aditivo. Este teste apresentou uma leitura de teste em branco.

O dispositivo de reação consistia em um frasco com quatro colunas com fundo arredondado de um litro equipado com condensador de
20 água, tubo purgador de N₂, bolsa de termômetro com termômetro e vareta agitadora. 600 gm (aproximadamente 750 ml) e óleo hidrocarboneto de parafina (D – 130) foi colocado no frasco. O gás purgante N₂ foi inicializado com taxa de fluxo de 100 cc / minuto e a temperatura foi elevada a 100°C, esta temperatura foi mantida por 30 minutos. Um composto do exemplo 1, compreendendo
25 Poliisobutileno e Pentassulfeto de Fósforo com pó de enxofre foi adicionado à mistura de reação. A mistura de reação foi agitada por 15 minutos a 100°C de temperatura. Após remover o agitador, a temperatura da mistura de reação foi elevada para 290°C. Uma plaqueta de aço carbono pré-pesada para análise de perda de peso, CS 1010 com dimensões de 76mm... vezes 13mm... vezes 1.6
30 mm foi submersa. Após manter esta condição por de 1 hora a 1.5 horas, 31 gm de ácido naftênico (classe comercial grade com valor ácido de 230 mg /KOH) foi adicionado à mistura de reação. Uma amostra de um peso gm da mistura de

reação foi coletada para determinar o valor do ácido, observou-se ficar em aproximadamente 11,7. Esta condição foi mantida por quatro horas. Após este procedimento, a plaqueta de metal foi removida, o excesso de óleo foi retirado, o excesso do produto de corrosão foi removido da superfície de metal. Então a
5 plaqueta de metal foi pesada e a taxa de corrosão foi calculada em milésimos por ano.

Cálculo da Eficácia da Inibição de Corrosão.

O método usado no cálculo da Eficácia da Inibição de Corrosão é fornecido abaixo. Neste cálculo, a eficácia da inibição da corrosão
10 apresentada pelo composto aditivo é calculada pela comparação da perda de peso devido ao aditivo com perda de peso da plaqueta pura (sem nenhum aditivo).

$$\text{Eficácia da Inibição da Corrosão} = \frac{(\text{Perda de peso para puro sem aditivo}) - (\text{perda de peso com aditivo})}{(\text{perda de peso para puro sem aditivo})} \times 100$$

As magnitudes calculadas são inseridas nas Tabelas nas colunas apropriadas.

Os resultados das experiências são apresentados nas Tabelas I e II.

20 Os resultados de teste das experiências conduzidas pelo uso de poliisobutileno normal são fornecidas na Tabela III.

A taxa de corrosão em MPY (mils por ano) é calculada pela fórmula,

$$\text{MPY} = \frac{534 \times \text{Perda de peso em mg}}{(\text{Densidade em gm/cc}) \times (\text{Área em in}^2) \times (\text{Tempo de teste em horas})}$$

EXEMPLO 3

Teste Dinâmico de Corrosão por Ácido Naftênico em

30 **Alta:**

O teste dinâmico foi executado utilizando meios rotatórios apresentados na autoclave controlada por temperatura e executado utilizando

plaquetas de aço passivado. Um teste dinâmico na plaqueta de aço foi conduzido sem a utilização de qualquer aditivo. Este teste apresentou uma leitura de teste em branco. O procedimento de passivação é explicado abaixo:

Procedimento de Passivação

5 600 gm de óleo de hidrocarboneto em parafina (D – 130) foram colocados no tubo de reação, compreendendo um frasco com quatro colunas com fundo arredondado de um litro equipado com condensador de água, tubo purgador de N₂, bolsa de termômetro com termômetro e vareta agitadora. O gás N₂ foi purgado. Para a passivação da plaqueta de aço, várias quantidades de
10 composto do Exemplo 1, por exemplo, 250, 500 e 1000 ppm, (cada uma incluía composto aditivo ativo a 50 %), foram adicionadas a esta mistura de reação. A mistura de reação foi agitada por 15 minutos a 100°C de temperatura. Após a remoção do agitador, a temperatura da mistura de reação foi elevada a 290°C. Uma plaqueta de aço carbono pré-pesada, para análise de perda de peso, CS
15 1010 com dimensões de 76mm... vezes 13mm... vezes 1,6 mm foi submersa. Após manter esta condição por 4 horas, a plaqueta de metal foi removida, o excesso de óleo foi retirado e a plaqueta foi seca. A plaqueta de metal foi pesada. Isto formou a plaqueta pré-passivada.

Neste exemplo, várias quantidades de uma formulação a
20 50 % da composição preparada de acordo com o Exemplo 1, foram dinamicamente testadas para a eficácia da inibição da corrosão em plaquetas de aço em óleo quente contendo ácido naftênico. Um teste de imersão de perda de peso da plaqueta foi utilizado para avaliar o composto da invenção para sua eficácia na inibição da corrosão pelo ácido naftênico a 290°C de temperatura em
25 uma condição dinâmica.

Os seguintes equipamentos e materiais de teste foram utilizados no Teste de Corrosão Dinâmica:

2. Autoclave controlada por temperatura

3. Plaquetas de aço carbono pré-pesadas para análise de
30 perda de peso, CS 1010 com dimensões de 76mm... vezes 13mm... vezes 1,6 mm.

4. Meios para girar a plaqueta para fornecer uma velocidade periférica em excesso de 3 m / segundo.

Material

1. Óleo hidrocarboneto de parafina (D – 130) com ácido naftênico adicionado para fornecer um número de neutralização do ácido de aproximadamente 2mg / KOH.

2. Gás nitrogênio no espaço do vapor.

Duas plaquetas de aço carbono pré-pesadas, para análise de perda de peso, foram presas aos meios de rotação da autoclave. O teste dinâmico foi conduzido a 290°C por 4 horas. Após o teste, as plaquetas foram removidas, o excesso de óleo foi removido, o excesso do produto de corrosão foi removido da superfície das plaquetas. As plaquetas foram, então, pesadas e a taxa de corrosão foi calculada como mils / ano. Os resultados deste teste dinâmico são apresentados na Tabela IV.

15

EXEMPLO 4

Teste Dinâmico de Corrosão por Enxofre em Alta Temperatura.

O procedimento de teste similar ao usado no Exemplo 3 foi adotado para avaliar a eficácia da inibição da corrosão no fluxo rico em enxofre como Resíduo a Vácuo.

É sabido que alguém habilitado da técnica que, em uma refinaria, o fluxo inferior da torre de destilação atmosférica é ainda destilado sob vácuo. O fluxo inferior da torre de destilação a Vácuo é chamado de Resíduo à Vácuo (RV). O RV é também popularmente conhecido como Resíduo Curto. Em análise do óleo bruto, o RV é geralmente definido como fluxo com ponto de ebulição de 565+ ° C. Este fluxo geralmente contém a maior quantidade de metais em todos os fluxos originados da unidade de destilação atmosférica e a vácuo. O RV é ainda tratado de modo a formar Óleo Combustível ou Coque de Petróleo. O RV é também definido como Mistura Pesada de Hidrocarboneto de Materiais de Parafina e Bitumásticos contendo principalmente C24+.

30

A composição elementar de RV usada para este teste dinâmico indicou o conteúdo de aproximadamente 5 % de enxofre com TAN de

0,55 mg / KOH. Este RV foi obtido da refinaria localizada na Índia Ocidental. Os resultados deste teste dinâmico são apresentados na Tabela V.

Tabela I: TESTE ESTATICO (com razão molar de Poliisobutileno para Pentassulfeto de Fósforo = 1:1) (EXEMPLO – 2)

Experiência No.	Composto	Dosagem em ppm	Dosagem Eficaz em ppm	Perda de Peso em mg	Corrosão Taxa de MPY	Eficiência na Inibição de Corrosão
1	- (Somente em branco)	-	-	89,5	529,89	0
2	Composição de acordo com Exemplo 1	300	150	39,6	232,24	55,75
3	Composição de acordo com Exemplo 1	400	200	15,2	89,114	83,02
4	Composição de acordo com Exemplo 1	600	300	3,8	12,31	95,75
5	Composição de acordo com Exemplo 1	650	325	0,3	1,5	99,67

5

Tabela II: TESTE ESTATICO (com razão molar de Poliisobutileno para Pentassulfeto de Fósforo = 1:0,25) (EXEMPLO – 2)

No. da Experiência	Composto	Dosagem em ppm	Dosagem Eficaz em ppm	Perda de Peso em mg	Taxa de Corrosão MPY	Eficiência na Inibição de Corrosão
6	- (Somente em branco)	--	--	87,7	439	0
7	Composição de acordo com Exemplo 1	500	250	50,6	253,3	42,3
8	Composição de acordo	1000	500	14,2	71,08	83,81

	com Exemplo 1					
9	Composição de acordo com Exemplo 1	1500	750	2,0	10,1	97,72

Tabela III: TESTE ESTÁTICO (com razão molar de Poli-isobutileno Normal para Pentassulfeto de Fósforo = 1:0,35)

No. da Experiência	Composto	Dosagem em ppm	Dosagem Eficaz em ppm	Perda de Peso em mg	Taxa de Corrosão MPY	Eficiência na Inibição de Corrosão
6	- (Somente em branco)	--	--	87,7	439	0
10	Composição de acordo com Exemplo 1	600	300	40	200,21	54,39

Tabela IV: TESTE DINÂMICO COM PLAQUETAS PASSIVADAS (com razão molar de Poli-isobutileno para Pentassulfeto de Fósforo 1 :1)

No. da Experiência	Composto	Dosagem em ppm	Dosagem Eficaz em ppm	Perda de Peso em mg	Taxa de Corrosão MPY	Eficácia da Inibição de Corrosão	Dose de Passivação em ppm
11	- (Somente em branco)	--	--	6,9	34,5	0	--
12	Composição de acordo com Exemplo 1	10	5	1,0	5,01	85,48	500
13	Composição de acordo com Exemplo 1	10	5	1,3	6,5	81,16	250
14	Composição de acordo com Exemplo 1	30	15	0	NIL	100	500

Tabela V: RESULTADO DE TESTE DE CORROSÃO EM

ALTA

Sr. No.	Doses (ppm)	Produto (1ª etapa)	Perda de Peso (mg)	Taxa de Corrosão (MPY)	Eficácia (%)
1	--	Em branco	8,15	27,19	--
2	20	Composição de acordo com Exemplo 1	2,3	7,6	72,0

Em vista dos detalhes fornecidos na descrição a seguir da presente invenção, ficará aparente a uma pessoa habilitada na técnica que a presente invenção compreende, basicamente, os itens a seguir:

ITEM 1

Uma composição inibidora de corrosão por ácido naftênico, compreendendo um composto de enxofre e fósforo e olefina, produzido pela reação da dita olefina com pentassulfeto de fósforo na presença da

quantidade catalítica de enxofre, capaz de formar uma mistura de reação, caracterizado pelo fato que a razão molar da dita olefina ao dito pentassulfeto de fósforo fica entre 1:0,05 a 1:1,5, preferencialmente 1:1.

ITEM 2

5 Uma composição inibidora de corrosão por ácido naftênico, como descrito no item 1, caracterizado pelo fato que a dita olefina é poli-isobutileno, que é um reagente alto ou normal.

ITEM 3

10 Uma composição inibidora da corrosão por ácido naftênico e inibidora da corrosão por enxofre, como descrito no item 2, caracterizado pelo fato que a dita composição chega, através de agitação e aquecimento da dita mistura de reação da reivindicação 2, a 160°C sob depuração por gás nitrogênio, mantendo a dita mistura de reação entre 160°C a 180°C por um período de 1 hora a 2 horas, aumentando a temperatura da dita
15 mistura de reação entre 185°C a 250°C, preferencialmente de 190°C a 230°C, mais preferencialmente de 210°C a 225°C e mantendo a dita mistura de reação com temperatura elevada por 1 a 24 horas, preferencialmente por 6 a 10 horas, resfriando a massa de reação a 100°C e gás nitrogênio purgante no recipiente de
20 reação para expulsar o gás sulfeto de hidrogênio, assim resultando na dita composição.

ITEM 4

 Uma composição, de acordo com os itens 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato que a dita olefina é um grupo hidrocarboneto opcionalmente substituído.

25

ITEM 5

 Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo alquila ou alquenil opcionalmente substituído.

ITEM 6

30

 Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo ramificado alquila ou alquenil opcionalmente substituído.

ITEM 7

Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo poli-isobutenila.

5

ITEM 8

Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina possui entre 10 e 1000 átomos de carbono.

ITEM 9

10

Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina possui entre 4 e 100 átomos de carbono.

ITEM 10

15

Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina possui um peso molecular de 200 a 10.000.

ITEM 11

Uma composição, de acordo com qualquer um dos itens precedentes, caracterizada pelo fato que olefina possui um peso molecular de aproximadamente 250 a aproximadamente 1300.

20

ITEM 12

Um processo para inibição da corrosão pelo ácido naftênico e / ou inibição da corrosão por enxofre, em alta temperatura, de superfícies metálicas de qualquer hidrocarboneto, caracterizado pelo fato que as unidades de processamento de uma planta petroquímica, com as ditas unidades de processamento, compreendendo colunas de destilação, retificadores, bandejas, tubulação de bombeamento circular e equipamentos relacionados, usando compostos de enxofre organofósforico, compreendendo as etapas de:

25

a) Aquecer o hidrocarboneto contendo compostos de ácido naftênico e / ou enxofre, para vaporizar uma porção do dito hidrocarboneto;

30

b) Condensar uma porção dos vapores do hidrocarboneto, passando pela dita unidade de processamento de hidrocarboneto, para produzir um destilado condensado;

5 c) Adicionar ao dito destilado, antes do dito destilado condensado retornar à dita unidade de processamento de hidrocarboneto ou coletado como um produto, de 1 a 2000 ppm de um composto de enxofre e fósforo e olefina, na quantidade eficaz para inibição de corrosão, formando uma mistura de reação;

10 d) Permitir que o dito destilado condensado, contendo o dito composto de enxofre e fósforo e olefina, para entrar em contato com as ditas superfícies metálicas da dita unidade de processamento de hidrocarboneto, para formar um filme protetor nas ditas superfícies, onde cada superfície é inibida contra corrosão; e

15 e) Permitir que o dito destilado condensado retorne à dita unidade de processamento de hidrocarboneto, ou seja coletado como o dito produto.

ITEM 13

Um processo, como descrito no item 12, caracterizado pelo fato que a dita olefina da etapa (c) e (d) do item 12 compreende poli-
20 isobutileno, que é um reagente alto ou normal.

Apesar de a invenção ter sido descrita com referência a determinadas configurações, a invenção não tem intenção de ser limitada a estas configurações preferidas. As alterações às configurações preferidas são possíveis sem sair do espírito da invenção. Entretanto, o processo e composição acima
25 descritos têm a intenção de ser somente ilustrativo e as novas características da invenção podem ser incorporadas de outras formas sem sair do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO INIBIDORA DE CORROSÃO POR ÁCIDO NAFTÊNICO compreendendo composto de enxofre e fósforo e olefina, produzido pela reação da dita olefina com pentassulfeto de fósforo na presença da quantidade catalítica de enxofre, capaz de formar uma mistura de reação, caracterizada pelo fato que a razão molar da dita olefina ao dito pentassulfeto de fósforo, fica entre 1:0,05 a 1:1,5, preferencialmente 1:1.

2. COMPOSIÇÃO INIBIDORA DE CORROSÃO POR ÁCIDO NAFTÊNICO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato que a dita olefina é poli-isobutileno, que é um reagente alto ou normal.

3. COMPOSIÇÃO INIBIDORA DA CORROSÃO POR ÁCIDO NAFTÊNICO e inibidora da corrosão por enxofre, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato que a dita composição chega, através de agitação e aquecimento da dita mistura de reação da reivindicação 2, a 160°C sob depuração por gás nitrogênio, mantendo a dita mistura de reação entre 160°C a 180°C por um período de 1 hora a 2 horas, aumentando a temperatura da dita mistura de reação entre 185°C a 250°C, preferencialmente de 190°C a 230°C, mais preferencialmente de 210°C a 225°C e mantendo a dita mistura de reação com temperatura elevada por 1 a 24 horas, preferencialmente por 6 a 10 horas, resfriando a massa de reação a 100°C e gás nitrogênio purgante no recipiente de reação para expulsar o gás sulfeto de hidrogênio, assim resultando na dita composição.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3 caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo hidrocarboneto opcionalmente substituído.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo alquila ou alquenil opcionalmente substituído.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo ramificado alquila ou alquenil opcionalmente substituído.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina é um grupo.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das

reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina possui entre 10 e 1000 átomos de carbono.

5 **9. COMPOSIÇÃO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina possui entre 4 e 200 átomos de carbono.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a dita olefina possui a peso molecular de 200 a 10.000.

10 **11. COMPOSIÇÃO**, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato que a olefina possui a peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 1300.

12. PROCESSO PARA INIBIÇÃO DA CORROSÃO PELO ÁCIDO NAFTÊNICO E / OU INIBIÇÃO DA CORROSÃO POR ENXOFRE, em alta temperatura, de superfícies metálicas de qualquer hidrocarboneto, caracterizado pelo fato que as unidades de processamento de uma planta petroquímica, com as ditas unidades de processamento compreendendo colunas de destilação, retificadores, bandejas, tubulação de bombeamento circular e equipamentos relacionados, usando compostos de enxofre organofósforico, compreendendo as etapas de:

20 a) Aquecer o hidrocarboneto contendo compostos de ácido naftênico e / ou enxofre, para vaporizar uma porção do dito hidrocarboneto;

 b) Condensar uma porção dos vapores do hidrocarboneto, passando pela dita unidade de processamento de hidrocarboneto, para produzir um destilado condensado;

25 c) Adicionar ao dito destilado, antes do dito destilado condensado retornar à dita unidade de processamento de hidrocarboneto ou coletado como um produto, de 1 a 2000 ppm de um composto de enxofre e fósforo e olefina, na quantidade eficaz para inibição de corrosão, formando uma mistura de reação;

30 d) Permitir que o dito destilado condensado, contendo o dito composto de enxofre e fósforo e olefina, para contatar as ditas superfícies metálicas da dita unidade de processamento de hidrocarboneto, para formar um filme protetor nas ditas superfícies, onde cada superfície é inibida contra corrosão;
e

e) Permitir que o dito destilado condensado retorne à dita unidade de processamento de hidrocarboneto, ou seja coletado como o dito produto.

5 **13. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato que a dita olefina da etapa (c) e (d) da reivindicação 12, compreende poli-isobutileno, que é um reagente alto ou normal.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO INIBIDORA E PROCESSO PARA INIBIÇÃO DE CORROSÃO PROVOCADA POR ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU ENXOFRE EM ALTA TEMPERATURA ATRAVÉS DE COMPOSTOS DE ENXOFRE ORGANOFOFORADO E SUAS COMBINAÇÕES”, refere-se a presente invenção ao campo de processamento de hidrocarbonetos que causam corrosão nas superfícies metálicas das unidades de processamento. A invenção direciona-se ao problema técnico da corrosão pelo ácido naftênico e inibição da corrosão por enxofre, em alta temperatura e apresenta uma solução para inibir estes tipos de corrosão. A composição, formada pela reação do poli-isobutileno altamente reagente (HRPIB) com pentassulfeto de fósforo na presença da quantidade catalítica de enxofre, apresenta alta eficácia na inibição da corrosão no caso da corrosão pelo ácido naftênico e da inibição da corrosão por enxofre, em alta temperatura. A invenção é útil em todas as unidades de processamento de hidrocarboneto, como, refinarias, colunas de destilação e outras indústrias petroquímicas.