



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 448**

51 Int. Cl.:  
**C10G 75/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05717509 .3**

96 Fecha de presentación : **28.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1711584**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

54 Título: **Procedimiento de lucha contra la corrosión de las unidades de refinado por los crudos ácidos.**

30 Prioridad: **06.02.2004 FR 04 01156**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.03.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.03.2010**

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es: **Humblot, Francis**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 334 448 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).

## ES 2 334 448 T3

### DESCRIPCIÓN

Procedimiento de lucha contra la corrosión de las unidades de refinado por los crudos ácidos.

5 La presente invención se refiere al ámbito del tratamiento de los petróleos sin refinar ácidos en las refinerías. La invención tiene más particularmente por objeto un procedimiento de lucha contra la corrosión de las unidades de refinado que tratan crudos ácidos, que comprende la utilización de compuestos azufrados específicos.

10 Las refinerías de petróleo pueden estar enfrentadas con un problema grave de corrosión cuando las mismas tienen que tratar ciertos crudos llamados ácidos. Estos crudos ácidos contienen en lo esencial ácidos nafténicos que son el origen de este fenómeno de corrosión muy particular, ya que se produce en un medio líquido no conductor de corriente eléctrica. Estos ácidos nafténicos corresponden a hidrocarburos cíclicos saturados portadores de uno o varios grupos carboxílicos. La acidez de un crudo petrolero se describe por una medición normalizada según la norma ASTM D 664-01. La misma se expresa en mg de potasa necesaria para neutralizar 1 g de petróleo y se denomina TAN (Total Acid Number). Es conocido en este ámbito técnico que un petróleo bruto con un TAN superior a 0,2 se califica como ácido, y puede conducir a daños en las unidades de una refinería.

20 Esta reacción de corrosión depende fuertemente de las condiciones locales tales como, por ejemplo, la temperatura y la naturaleza metálica de la pared en la unidad en cuestión, la velocidad espacial del hidrocarburo, y la presencia de una superficie intermedia gas-líquido. Así, incluso después de importantes trabajos al respecto, los refinadores encuentran grandes dificultades para prever la importancia de las reacciones de corrosión y su localización.

25 Una de las soluciones industriales a este problema de corrosión consiste en utilizar equipos de acero inoxidable, o sea aleaciones de hierro con particularmente cromo y molibdeno. Sin embargo, esta solución se sigue empleando poco debido al coste de inversión elevado. Esta elección, además, debe de preferencia considerar en la concepción de la refinería pues los aceros inoxidables presentan propiedades mecánicas inferiores a las de los aceros de carbono que se utilizan normalmente y necesitan una infraestructura adaptada.

30 La existencia de estas dificultades técnicas para tratar los crudos ácidos tiene así por consecuencia que estos crudos son en general vendidos a los refinadores a un nivel de precios inferior al de los crudos convencionales.

35 Otra solución al problema de tratamiento de un petróleo bruto ácido, utilizada por los refinadores en la práctica, consiste en diluirlo mediante otro crudo petrolero no ácido, con el fin de obtener una acidez media baja, por ejemplo inferior al umbral del 0,2 de TAN. En este caso, la concentración en ácido nafténico se vuelve lo suficientemente baja como para generar velocidades de corrosión aceptables. Esta solución sigue siendo sin embargo de un alcance limitado. En efecto, algunos crudos ácidos presentan TAN superiores a 2, lo cual pone techo a su utilización a como máximo un 10% del volumen total de crudos que entran en la refinería. Por otra parte, algunas mezclas de crudos conducen a veces al efecto inverso buscado incluso después de la dilución, es decir a una aceleración de las reacciones de corrosión por los ácidos nafténicos.

40 Otro acercamiento para luchar contra este problema de corrosión es la introducción en el petróleo bruto ácido a tratar de aditivos químicos que inhiban o prevengan el ataque de la pared metálica de la unidad en cuestión. Esta vía es a menudo muy económica en comparación con la consistente en utilizar los aceros o aleaciones especiales indicada anteriormente.

45 Trabajos de laboratorio, como el de Turnbull (Corrosion-November 1998 en Corrosion, volumen 54, N° 11, página 922) han considerado añadir pequeñas cantidades (del orden del 0,1%) de hidrógeno sulfurado en el petróleo bruto, para reducir la corrosión por los ácidos nafténicos. Esta solución no es, sin embargo, aplicable en refinería pues el hidrógeno sulfurado, gaseoso a temperatura ambiente, es muy tóxico lo cual hace las consecuencias de una fuga extremadamente graves y en límite de utilización. Además, a temperatura más elevada, el hidrógeno sulfurado se vuelve por sí mismo muy corrosivo y conducirá, en otras partes de la refinería, a una agravación de la corrosión generalizada.

50 La patente US 5182013 describe para resolver este mismo problema de corrosión la utilización de otros compuestos azufrados, a saber polisulfuros de radicales alquilo de 6 a 30 átomos de carbono.

Más recientemente, la utilización de inhibidores de corrosión a base de azufre y de fósforo ha sido igualmente descrita.

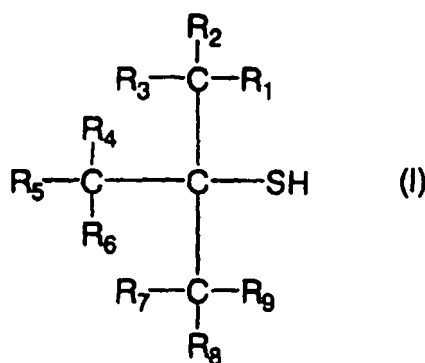
60 Así, la patente EP 742277 describe la acción inhibidora de una combinación de un fosfato de trialquilo y de un polisulfuro orgánico. La patente US 5552085 recomienda la utilización de compuestos tiofosforados como organo tiofosfatos o tiofosfitos. La patente AU 693975 describe como inhibidor una mezcla de fosfato de trialquilo y de ésteres fosfóricos de fenol sulfurado neutralizado con cal.

65 Sin embargo los organofosforados son de una manipulación muy delicada, debido a su elevada toxicidad. Son además venenos para los catalizadores de hidrotatamientos instalados para purificar las fracciones de hidrocarburos procedentes de las destilaciones atmosféricas y bajo vacío. Por estos dos motivos al menos, su utilización en el ámbito del refinado no es deseable.

## ES 2 334 448 T3

Los crudos petroleros contienen una gran variedad de compuestos organoazufrados de los cuales los alquilmercaptanos forman parte. De forma sorprendente, ha sido encontrado que una familia particular de alquilmercaptanos, los compuestos cuya función mercaptano es llevada por un carbono terciario, permiten inhibir la corrosión producida por los ácidos nafténicos, de un modo más eficaz que los polisulfuros orgánicos, y sin que sea necesario introducir además inhibidores fosforados.

La invención tiene por consiguiente por objeto un procedimiento de lucha contra la corrosión por los ácidos nafténicos de las paredes metálicas de una unidad de refinado en la cual se trata una corriente de hidrocarburo en ausencia de oxígeno, caracterizado porque comprende la adición a dicha corriente de una cantidad eficaz de uno o varios compuesto(s) hidrocarbonados que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono, de fórmula:



en la cual los símbolos  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8$  y  $\text{R}_9$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, lineal o ramificado, arilo o alquilarilo, pudiendo estos radicales contener eventualmente uno o varios heteroátomos tales como el oxígeno o el azufre.

Los mercaptanos cuya utilización es preferida según la invención son mercaptanos terciarios de fórmula bruta  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-SH}$  en la cual  $n$  está comprendido entre 8 y 14.

El tertiododecilmercaptano es un compuesto de fórmula (I) más particularmente preferido, tomado por separado o en forma de una mezcla compleja que comprende mercaptanos terciarios de 10 a 14 átomos de carbono en la cual está presente en un contenido superior al 50% en peso. Una mezcla de este tipo se prepara generalmente industrialmente mediante adición de hidrógeno sulfurado sobre una fracción olefínica tal como el tetrapropileno, y vendida bajo la denominación de terciododecilmercaptano.

La cantidad de compuesto(s) de fórmula (I) a añadir a la corriente de hidrocarburo a tratar por la unidad de refinado corresponde generalmente a una concentración, expresada en peso equivalente de azufre de dicho compuesto con relación al peso de la corriente de hidrocarburo, comprendida entre 1 y 1000 ppm, de preferencia entre 5 y 200 ppm. Se podrá permaneciendo dentro de este ámbito de concentración, fijar un contenido elevado al inicio del procedimiento según la invención, y luego reducir seguidamente este contenido a una dosis de mantenimiento.

El procedimiento según la invención permite ventajosamente tratar corrientes de hidrocarburos, particularmente petróleos brutos, cuyo TAN es superior a 0,2, y de preferencia superior a 2.

La temperatura de realización del procedimiento corresponde a aquella en la cual se producen las reacciones de corrosión por los ácidos nafténicos, y generalmente está comprendida entre los 200 y los 450°C, y más particularmente entre los 250 y los 350°C.

La adición del compuesto de fórmula (I) en la corriente de hidrocarburo puede realizarse bien sea a la entrada misma de la unidad (simultáneamente con la corriente de hidrocarburo a tratar), para un tratamiento global de la corrosión, o en la parte de la unidad donde tiene lugar la reacción de corrosión para un tratamiento localizado. Esta adición puede realizarse por cualquier medio conocido del experto en la materia, asegurando un control del caudal de inyección y una buena dispersión del aditivo en el hidrocarburo, por ejemplo por medio de una boquilla o de un mezclador.

Se entiende por paredes metálicas de la unidad de refinado cuya corrosión puede prevenirse por el procedimiento según la invención, todas las paredes susceptibles de estar en contacto con la corriente de hidrocarburos ácidos a tratar. Puede por consiguiente tratarse tanto de la pared interna propiamente dicha de unidades tales como las torres de destilación atmosférica y bajo vacío, como de la superficie de los elementos internos a estas como los platos o accesorios, o también elementos periféricos a estas, como sus conductos de trasiego y de entrada, las bombas, hornos de precalentamiento, o intercambiadores de calor, una vez que estos elementos son llevados a una temperatura local comprendida entre los 200 y los 450°C.

## ES 2 334 448 T3

El metal utilizado para la fabricación de las paredes de la unidad de refinado es generalmente un acero de carbono, que comprende eventualmente hasta un 10% en peso de cromo y/o de molibdeno, de preferencia hasta un 5%.

5 Como ejemplo no limitativo de corriente de hidrocarburo a tratar conforme al procedimiento según la invención, se encuentra el crudo petrolero, el residuo de destilación atmosférica, las fracciones de gasóleo procedentes de las destilaciones atmosférica y a vacío, así como el destilado y el residuo a vacío procedente de la destilación a vacío.

10 Los ejemplos siguientes se facilitan a título puramente ilustrativo de la invención y no deberían ser interpretados con un fin limitativo de su alcance.

En estos ejemplos, se utiliza un ensayo de corrosión cuyas condiciones se facilitan a continuación.

### *Descripción del ensayo de corrosión*

15 Este ensayo utiliza un polvo de hierro simulando una superficie metálica, y un aceite mineral en el cual se disuelve una mezcla de ácidos nafténicos, que simulan una corriente de crudo ácido. Las características de estos reactivos son las siguientes:

- 20 - Aceite mineral blanco con una densidad de 0,838
- Polvo de partículas de hierro esféricas, con una granulometría de 40+70 mallas (o sea de aproximadamente 212 a 425  $\mu\text{m}$ )
- 25 - Mezcla de ácidos nafténicos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono, un punto de ebullición comprendido entre los 270 y los 324°C y una masa molar media de 244 g/mol.

30 Se introducen en un reactor de cristal de 150 ml, equipado con una ampolla de vertido y un refrigerante de agua, y provisto de un sistema de agitación y de medición de la temperatura:

- 70 ml (o sea 58,8 g) de aceite mineral,
- 35 - 2 g de polvo de hierro,
- 2,8 g de mezcla de ácido nafténico.

El TAN inicial de la mezcla de reacción es igual a 10.

40 Estos reactivos se mantienen en contacto durante 2 horas a una temperatura de 250°C, bajo atmósfera de nitrógeno seco para evitar reacciones de oxidación.

45 Al final del ensayo, la concentración en hierro disuelto en el medio se determinó mediante un método clásico que utiliza una mineralización de una muestra, una recuperación del residuo en agua acidulada y el dosificado mediante una antorcha de plasma.

50 Esta concentración de hierro disuelto (expresada en ppm) es directamente proporcional a la velocidad de la corrosión del polvo de hierro generada por la mezcla de ácidos nafténicos presente en el aceite mineral.

### Ejemplo 1

(Comparativo)

55 *Ensayo de referencia en ausencia de inhibidor*

El ensayo precedente se realizó sin adición de compuesto de fórmula (I), con 2 repeticiones.

60 Los resultados se indican en la tabla (I) dada a continuación.

65

# ES 2 334 448 T3

TABLA I

	Concentración en hierro (ppm)
Ensayo 1	180
Ensayo 2	227
Media	203,5

## Ejemplo 2

### *Ensayos en presencia de alquilmercaptanos terciarios*

Se repitió el ejemplo 1 añadiendo al aceite mineral, en la carga del reactor, tertionilmercaptano o tertiododecilmercaptano. Estos productos son mezclas de alquilmercaptanos terciarios centrados respectivamente en los compuestos que contienen de 9 a 12 átomos de carbono. El contenido de estos derivados se calcula con el fin de obtener una concentración correspondiente de 500 ppm másica de azufre en el aceite mineral presente en el reactor.

Se obtuvieron los resultados agrupados en la tabla II siguiente.

En esta tabla se ha indicado igualmente el porcentaje de inhibición de la corrosión producida por la mezcla de ácido nafténico. Este porcentaje se expresa en % y está definido por la fórmula:

$$\text{Inhibición (\%)} = \left( 1 - \frac{[\text{Hierro}]_{\text{con inhibidor}}}{[\text{Hierro}]_{\text{sin inhibidor}}} \right) \times 100$$

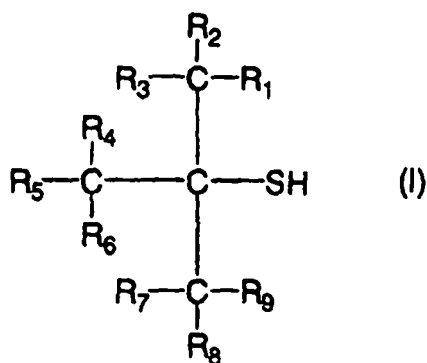
en la cual [Hierro] es la concentración de hierro disuelto medida con o sin inhibidor, siendo la concentración de hierro sin inhibidor igual a 203,5 ppm conforme al ejemplo 1.

TABLA II

Compuesto de fórmula (I)	Concentración de hierro (ppm)	Porcentaje de inhibición (%)
tertionilmercaptano	48	76%
tertiododecilmercaptano	<0,2	>99,9%

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de lucha contra la corrosión por los ácidos nafténicos de las paredes metálicas de una unidad de refinado en la cual se trata una corriente de hidrocarburo en ausencia de oxígeno, **caracterizado** porque comprende la adición a dicha corriente de una cantidad eficaz de uno o varios compuesto(s) hidrocarbonato(s) que comprende(n) de 4 a 20 átomos de carbono, de fórmula:



en la cual los símbolos  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  y  $R_9$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, lineal o ramificado, arilo o alquilarilo, pudiendo estos radicales contener eventualmente uno o varios heteroátomos tales como el oxígeno o el azufre.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se utiliza como compuesto de fórmula (I) un mercaptano terciario de fórmula bruta  $C_nH_{2n+1}-SH$  en la cual  $n$  se encuentra comprendido entre 8 y 14.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se utiliza como compuesto de fórmula (I) el tertiododecilmercaptano.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la cantidad de compuesto de fórmula (I) corresponde a una concentración, expresada en peso equivalente de azufre con relación al peso de la corriente de hidrocarburo, comprendida entre 1 y 1000 ppm, de preferencia entre 5 y 200 ppm.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la corriente de hidrocarburo a tratar tiene un TAN superior a 0,2, de preferencia superior a 2.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se realiza a una temperatura comprendida entre los 200 y los 450°C, y más particularmente entre los 250 y los 350°C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el metal utilizado para la fabricación de las paredes de la unidad de refinado es un acero de carbono, que comprende eventualmente hasta un 10% en peso de cromo y/o de molibdeno, de preferencia hasta un 5%.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la corriente de hidrocarburo a tratar es elegida entre el crudo petrolero, el residuo de destilación atmosférica, las fracciones de gasóleo procedentes de las destilaciones atmosférica y a vacío, así como el destilado y el residuo a vacío correspondiente.