



Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0815464-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0815464-3

(22) Data do Depósito: 12/09/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 22/05/2009

(51) Classificação Internacional: C09K 8/60.

(30) Prioridade Unionista: IN 1769/MUM/2007 de 14/09/2007.

(54) Título: ADITIVO E PROCESSO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO PROVOCADA PELO ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU INIBIÇÃO DE CORROSÃO POR ENXOFRE

(73) Titular: DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED. Endereço: DORF KETAL TOWER, D'MONTE STREET, ORLEM, MALAD (W), MUMBAI 400 064, MAHARASHTRA, ÍNDIA(IN)

(72) Inventor: MAHESH SUBRAMANIYAM.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 18/12/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 18/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"ADITIVO E PROCESSO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO PROVOCADA PELO ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU INIBIÇÃO DE CORROSÃO POR ENXOFRE"

Campo Técnico

[001] A presente invenção se refere à inibição da corrosão de metais em hidrocarbonetos acídicos quentes e, mais especificamente, à inibição da corrosão de metais contendo ferro em hidrocarbonetos acídicos quentes, principalmente quando a acidez for derivada da presença de ácido naftênico.

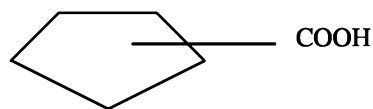
Fundamentos da Invenção

[002] É amplamente conhecido da arte que o processamento de óleos crus e suas várias frações levam a danos nas tubulações e outros equipamentos associados em função da corrosão provocada pelo ácido naftênico. O óleo cru e as suas frações são corrosivos ao equipamento utilizado para destilar, extrair, transportar e processar os não refinados. Falando de modo geral, a corrosão provocada pelo ácido naftênico ocorre quando o não refinado sendo processado apresenta um número de neutralização ou número de ácido total (TAN), expressado como sendo os miligramas de hidróxido de potássio requeridos para neutralizar os ácidos em uma amostra de um grama, acima de 0,2. Também é conhecido que o hidrocarboneto contendo ácido naftênico se encontra em uma temperatura entre aproximadamente 200.graus. C e 400.graus. C (entre aproximadamente 400.graus. F e 750.graus. F), e também quando as velocidades dos fluídos são altas ou os líquidos colidem contra superfícies de processamento, por exemplo, em linhas de transferência, dobras de retorno e áreas de fluxo restrito.

[003] Os problemas de corrosão em operações de refino de petróleo, associados com componentes de ácido naftênico e componentes de enxofre em óleos crus, já foram reconhecidos há muitos anos. Esta corrosão é particularmente severa em unidades de destilação atmosférica e a vácuo em temperaturas entre 400.graus. F e 790.graus. F. Outros fatores que contribuem para a corrosibilidade de não refinados contendo ácidos naftênicos incluem a quantidade presente de ácido naftênico, a concentração de componentes de enxofre, a velocidade e a turbulência do fluxo nas unidades e a localização na unidade (por exemplo, interface líquido/vapor).

[004] Da forma como é normalmente utilizado, o ácido naftênico é um termo coletivo para certos ácidos orgânicos presentes em vários óleos crus.

Embora possam estar presentes quantidades menores de outros ácidos orgânicos, entende-se que a maioria dos ácidos baseados em não refinados naftênicos são naftênicos em caráter, isto é, com uma estrutura em anel saturado como segue:



[005] O peso molecular do ácido naftênico pode ser estendido sobre uma ampla faixa. No entanto, a maioria dos ácidos naftênicos de óleos crus é encontrada em óleos de gás e óleos leves de lubrificação. Quando hidrocarbonetos contendo os tais ácidos naftênicos entram em contato com produtos metálicos contendo ferro, especialmente em elevadas temperaturas, problemas severos de corrosão acontecem.

[006] A corrosão por ácidos naftênicos representou o flagelo da indústria de refinamento por muitos anos. Este material corrosivo consiste predominantemente de ácidos carboxílicos monocíclicos ou bicíclicos, com uma faixa de fervura situada entre 350.graus. F e 650.graus. F. Estes ácidos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas durante a destilação dos não refinados. Portanto, locais tais como tubulações de fornos, linhas de transferência, partes internas de torres de fracionamento, seções de alimentação e refluxo de colunas, trocadores de calor, bases de bandejas e condensadores são os locais primários para o ataque do ácido naftênico. Adicionalmente, quando óleos crus com alta concentração de ácidos naftênicos são processados, corrosões severas podem ocorrer nos tubos de aço carbono ou aço ferrítico do forno e na base das torres. Recentemente surgiu o interesse em controlar esse tipo de corrosão em unidades de processamento de hidrocarbonetos, em função da presença do ácido naftênico em não refinados, de locais como a China, Índia, África e Europa.

[007] Óleos crus são misturas de hidrocarbonetos que apresentam uma faixa de estruturas moleculares e uma faixa consequente de propriedades físicas. As propriedades físicas dos ácidos naftênicos que podem estar contidos nas misturas de hidrocarbonetos também variam com mudanças do peso molecular, bem como, com a origem do óleo contendo os ácidos. Por essa razão, a caracterização e o comportamento desses ácidos não são bem entendidos. Um método bem conhecido, utilizado para "quantificar" a

concentração de ácido contida no óleo cru, tem sido a titulação KOH do óleo. O óleo é titulado com a unidade KOH, uma base forte, até a um ponto final que assegure que todos os ácidos na amostra foram neutralizados. A unidade desta titulação é o mg. de KOH/grama de amostra, e é referenciada como o "Número Ácido Total" (TAN) ou Número de Neutralização. Ambos os termos são utilizados de modo intercambiável na aplicação.

[008] A unidade TAN é geralmente utilizada, pois não é possível calcular a acidez do óleo em termos de moles de ácido, ou de quaisquer outros termos analíticos para conteúdos de ácidos. Refinadores têm utilizado a TAN como linha mestre geral para prognosticar a corrosão provocada pelo ácido naftênico. Por exemplo, muitas refinarias misturam seus óleos crus para uma TAN=0,5 assumindo que com esta concentração a corrosão por ácido naftênico não ocorre. No entanto, esta medida se mostrou sem sucesso na prevenção da corrosão provocada pelo ácido naftênico.

[009] A corrosão provocada pelo ácido naftênico é amplamente dependente da temperatura. A faixa de temperatura geralmente aceita para esta corrosão se encontra entre 205.graus. C e 400.graus. C (400.graus. F e 750.graus. F). Um ataque de corrosão por estes ácidos abaixo da temperatura de 205.graus. C não foi relatado na literatura publicada. Com relação ao limite superior, dados sugerem que as taxas de corrosão atingem um máximo em aproximadamente 600.graus. F a 700.graus. F e então começam a diminuir.

[010] A concentração e a velocidade de deslocamento da mistura ácido/óleo também são fatores importantes que influenciam a corrosão provocada pelo ácido naftênico. Este fato é evidenciado pelo aparecimento de superfícies afetadas pela corrosão por ácido naftênico. A maneira da corrosão pode ser deduzida a partir de padrões e variações de cor nas superfícies corroídas. Em algumas condições, a superfície metálica se torna uniformemente afinada. Áreas afinadas também ocorrem quando o ácido condensado escorre pelas paredes de um reservatório. Alternativamente, aparecem sulcos na presença do ácido naftênico, frequentemente em tubulações ou em junções soldadas. Geralmente o metal do lado externo do sulco é coberto com um filme de sulfeto preto e espesso, enquanto que a superfície do sulco consiste de metal brilhante e apresenta apenas um filme fino de cor cinza a preto cobrindo-a. Além disso, outro padrão de corrosão consiste da erosão-corrosão, que apresenta um

padrão característico de goivas com arestas agudas. A superfície aparece limpa, sem subprodutos. O padrão da corrosão do metal é indicativo do fluxo de fluídos no interior do sistema, pois o aumento do contato com as superfícies permite que uma maior quantidade de corrosão aconteça. Portanto, padrões de corrosão proporcionam informações sobre o método de corrosão que aconteceu. Também, quanto mais complexa for a corrosão, isto é, a complexidade aumentada de uniforme para sulcos de erosão-corrosão, tanto mais baixo é o valor TAN que dispara esse comportamento.

[011] A informação fornecida pelos padrões de corrosão indica se o agente de corrosão foi o ácido naftênico, ou se o processo de corrosão ocorreu como resultado do ataque por enxofre. A maioria dos óleos crus contém sulfeto de hidrogênio, e por essa razão formam-se facilmente filmes de sulfeto de ferro em aço carbono. Em todos os casos que foram observados em laboratório e em campo, as superfícies metálicas foram cobertas com um filme de um determinado tipo. Na presença de sulfeto de hidrogênio o filme formado consiste invariavelmente de sulfeto de ferro, enquanto que em alguns poucos casos, nos quais os testes foram executados em condições isentas de enxofre, o metal é coberto com óxido de ferro, pois sempre existe água suficiente ou oxigênio presente para produzir um fino filme nos componentes metálicos.

[012] Os testes utilizados para determinar a extensão da corrosão também podem servir como indicadores do tipo de corrosão que ocorre no interior de uma unidade específica de tratamento de hidrocarbonetos. Cupons metálicos podem ser inseridos no interior do sistema. À medida que eles são corroídos, eles perdem seu material. Esta perda de peso é registrada em unidades de mg/cm^2 . Posteriormente, a razão de corrosão pode ser determinada a partir de medições de perda de peso. Então a razão da razão de corrosão para o produto da corrosão (mpy/mg/cm^2) é calculada. Este é um indicador adicional do tipo do processo de corrosão que aconteceu, pois se esta razão é menor que 10, foi descoberto que houve pequena ou nenhuma contribuição do ácido naftênico ao processo de corrosão. No entanto, se a razão é maior que 10, o ácido naftênico foi um contribuinte significativo ao processo de corrosão.

[013] A distinção entre ataque de sulfidação e corrosão provocada pelo ácido naftênico é importante, pois diferentes soluções são

requeridas dependendo do agente de corrosão. Geralmente, o retardo da corrosão provocada por componentes de enxofre em elevadas temperaturas é realizado com o aumento da quantidade de cromo na liga utilizada na unidade de tratamento de hidrocarbonetos. Uma extensão de ligas pode ser utilizada, de 1,25% Cr a 12% Cr, ou mesmo maior. Infelizmente, estas ligas mostram pequena ou nenhuma resistência ao ácido naftênico. Para compensar os efeitos provocados pela corrosão do enxofre ou do ácido naftênico, deve ser utilizado um aço inoxidável austenítico que contenha pelo menos 2,5% de molibdênio. É conhecido que o problema da corrosão é agravado pelas altas temperaturas necessárias para o refino e o craqueamento dos óleos, e pela acidez dos óleos que é causada primariamente pelos altos níveis de ácido naftênico intrínseco aos óleos crus. Os ácidos naftênicos são corrosivos em uma faixa aproximada de 175.graus. C a 420.graus. C. Nas temperaturas mais altas os ácidos naftênicos se encontram na fase de vapor e em temperaturas menores a razão de corrosão não é significativa. A corrosividade dos ácidos naftênicos parece ser excepcionalmente séria na presença de compostos de sulfetos, tais como sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, enxofre elementar, sulfetos, dissulfetos, polissulfetos e tiofenóis. A corrosão resultante de compostos de sulfeto se torna significativa em temperaturas baixas tais como 450.graus. F. A geração catalítica de sulfeto de hidrogênio por decomposição térmica de marcaptanas foi identificada como sendo a causa da corrosão sulfídica.

[014] O enxofre presente nos óleos crus, que produz sulfeto de hidrogênio em temperaturas maiores, também agrava o problema. A faixa de temperatura de interesse primário para este tipo de corrosão se situa na faixa aproximada de 175.graus. C a 400.graus. C, especificamente na faixa aproximada de 205.graus. C a 400.graus. C.

[015] Várias abordagens para controlar a corrosão do ácido naftênico têm incluído a neutralização e/ou a remoção dos ácidos naftênicos dos óleos crus a serem processados; a mistura de óleos de baixo número ácido com óleos corrosivos com elevado número ácido para reduzir o número geral de neutralização; e a utilização de ligas resistentes à corrosão relativamente caras na construção de tubulações e equipamentos associados. Estas tentativas são geralmente desvantajosas pelo fato de requererem processamentos adicionais e/ou porque adicionam custos substanciais ao tratamento dos óleos crus.

Alternativamente, vários inibidores de corrosão baseados em amina e amido encontram-se comercialmente disponíveis, mas estes são geralmente ineficazes nos ambientes de alta temperatura de corrosão por ácido naftênico. A corrosão provocada pelo ácido naftênico é facilmente distinguível dos problemas convencionais de incrustação, tais como coqueificação e deposição de polímeros que podem ocorrer no craqueamento do etileno e em outras reações de processamento de hidrocarbonetos utilizando matérias-primas baseadas em petróleo. A corrosão provocada pelo ácido naftênico produz sulcos característicos no metal em contato com o fluxo corrosivo. Em contraste, depósitos de coque geralmente apresentam efeitos corrosivos em função da carburização, erosão e decomposição metálica.

[016] Uma vez que estas abordagens não se mostraram totalmente satisfatórias, a abordagem aceita na indústria é a de construir a unidade de destilação, ou as partes expostas à corrosão por ácido naftênico/enxofre, com metais resistentes tais como aço inoxidável de alta qualidade ou ligas contendo maiores quantidades de cromo e molibdênio. A utilização de ligas resistentes à corrosão, no entanto, representa altos custos, pois ligas tais como aços inoxidáveis 304 e 316 são diversas vezes mais caras que o aço carbono. Entretanto, em unidades não construídas desta maneira, existe a necessidade de providenciar um tratamento inibidor contra este tipo de corrosão. Os inibidores de corrosão para ambientes ácidos naftênicos das artes anteriores incluem inibidores de corrosão baseados na aplicação de filmes de nitrogênio. Entretanto, estes inibidores de corrosão são relativamente ineficazes nos ambientes de altas temperaturas dos óleos naftênicos ácidos.

[017] Enquanto que vários inibidores de corrosão são conhecidos das várias artes, a eficiência e a utilidade de qualquer inibidor de corrosão em particular são dependentes das circunstâncias particulares nas quais o inibidor é aplicado. Portanto, a eficiência ou a utilidade de um inibidor sob um determinado conjunto de circunstâncias, frequentemente não implica na mesma eficiência e utilidade sob outro conjunto de circunstâncias. Como resultado, um grande número de inibidores de corrosão foi desenvolvido e está em uso para aplicação em vários sistemas, dependendo do meio a ser tratado, do tipo de superfície suscetível à corrosão, do tipo de corrosão encontrada e das condições às quais o meio é exposto. Por exemplo, a U.S. Pat. No. 3,909,447 descreve

certos inibidores de corrosão que são úteis contra a corrosão de sistemas aquosos oxigenados de temperatura relativamente baixa, tais como correntes de água, torres de resfriamento, lamas de perfuração, perfuradores a ar e sistemas de auto-radiação. Esta patente também informa que muitos inibidores de corrosão capazes de agir em sistemas não aquosos e/ou sistemas não oxigenados agem deficientemente em sistemas aquosos e/ou oxigenados. O inverso também é verdadeiro. O simples fato de um inibidor ter demonstrado eficiência em sistemas aquosos oxigenados, não sugere que o mesmo mostrará eficiência com um hidrocarboneto. Além disso, o simples fato de que um inibidor que demonstrou eficiência em temperaturas relativamente baixas, não indica que ele será igualmente eficiente em elevadas temperaturas. De fato, é comum que inibidores muito eficazes em temperaturas relativamente baixas se tornem ineficientes em faixas de temperaturas de 175.graus. C a 400.graus. C encontradas no refinamento de óleos. Em tais temperaturas, a corrosão é notoriamente inoportuna e difícil de minorar. Portanto, a U.S. Pat. No. 3,909,447 não incorpora ensinamentos ou sugestões de que ele seria eficiente em sistemas não aquosos tais como fluídos de hidrocarbonetos, particularmente em fluídos de hidrocarbonetos aquecidos. Também não existe nenhuma indicação na U.S. Pat. No. 3,909,447 de que os compostos nela apresentados são eficazes contra a corrosão por ácido naftênico sob tais condições.

[018] Sistemas de destilação atmosféricos e a vácuo estão sujeitos à corrosão provocada pelo ácido naftênico durante o processamento de determinados óleos crus. Tratamentos correntemente em uso são termicamente reativos nas temperaturas de utilização. No caso de inibidores baseados em fósforo, acredita-se que estes levem a um filme superficial de fosfato. O filme é mais resistente à corrosão provocada pelo ácido naftênico do que a base de aço. Estes inibidores são relativamente voláteis e exibem faixas de destilação relativamente estreitas, e são inseridos em uma coluna acima ou abaixo do ponto de corrosão dependendo da faixa de temperatura. Inibidores de polissulfetos se decompõem em misturas complexas de polissulfetos mais altos e mais baixos e, talvez em enxofre elementar e mercaptanas. Portanto, a volatilidade e a proteção oferecida não são prognosticáveis.

[019] Os problemas causados pela corrosão provocada pelo ácido naftênico em refinarias e as soluções das artes anteriores para estes

problemas foram extensamente descritos na literatura, da qual as seguintes são representativas:

[020] A U.S. Pat. No. 3,531,394 de Koszman descreve a utilização de fósforo e/ou de compostos de bismuto na área de craqueamento de fornos de petróleo a vapor para inibir a formação de coque nas paredes dos tubos dos fornos.

[021] A U.S. Pat. No. 4,024,049 da Shell et al apresenta componentes substancialmente como aqui descritos e reivindicados para a utilização como anti-incrustantes em refinarias. Enquanto são eficazes como materiais anti-incrustação, materiais deste tipo não foram anteriormente utilizados como inibidores de corrosão da maneira aqui descrita. Embora esta referência descreva a adição de ésteres de tiofosfato, tais como aqueles utilizados na invenção referenciada para a entrada de alimentação, em função da natureza não volátil dos materiais ésteres eles não destilam dentro da coluna para proteger a coluna, a tubulação de bombeamento ou outras etapas de processamento. Eu descobri que através da injeção de ésteres de tiofosfato como aqui ensinado, uma surpreendente atividade é obtida na prevenção da ocorrência de corrosão por ácido naftênico em colunas de destilação, tubulações de bombeamento e equipamentos associados.

[022] A U.S. Pat. No. 4,105,540 de Weinland descreve componentes contendo fósforo como aditivos anti-incrustantes em fornos de craqueamento de etileno. Os componentes de fósforo utilizados são componentes de fosfato e fosfito mono- e di-éster tendo pelo menos uma metade de hidrogênio combinada com uma amina.

[023] A U.S. Pat. No. 4,443,609 apresenta determinados ácidos tetrahidrotiazoles fosfônicos e ésteres como sendo adequados como inibidores da corrosão ácida. Tais inibidores podem ser preparados com a reação de determinados 2,5-dihidrotiazoles com um fosfito dialcoíla. Embora estes ácidos tetrahidrotiazoles fosfônicos ou ésteres apresentem boas propriedades de inibição de corrosão, eles tendem a se desfazer durante aplicações em altas temperaturas com possível emissão de substâncias indesejadas e tóxicas.

[024] Também é conhecido o fato de que os componentes contendo fósforo prejudicam a função de vários catalisadores utilizados no tratamento de óleos crus, por exemplo, em unidades hidrotratadoras e de

hidrocraqueamento. Processadores de óleos crus encontram-se frequentemente em situação de dilema, pois, se o estabilizador de fosfito não for utilizado, o ferro pode acumular no hidrocarbono com até 10 a 20 ppm e prejudicar o catalisador. Embora inibidores isentos de fósforo encontrem-se comercialmente disponíveis, eles são geralmente menos eficientes do que os compostos contendo fósforo.

[025] A U.S. Pat. No. 4,542,253 de Kaplan et al descreve um método melhorado para reduzir a incrustação e a corrosão em fornos de craqueamento de etileno utilizando matérias-primas de petróleo incluindo pelo menos 10 ppm de uma combinação solúvel em água de compostos de fosfato, fosfito, tiofosfato ou tiofosfito éster, nos quais a amina apresenta um coeficiente de partição maior que 1.0 (solubilidade igual em ambos os solventes aquosos e hidrocarbonetos).

[026] A U.S. Pat. No. 4,842,716 de Kaplan et al descreve um método melhorado para reduzir a incrustação e a corrosão em pelo menos 10 ppm de uma combinação de um composto anti-incrustação fosforoso e um inibidor de filmes. O componente fosforoso consiste de um composto de fosfato, fosfito, tiofosfato ou tiofosfito éster. O inibidor de filmes consiste de um composto de imidazolina.

[027] A U.S. Pat. No. 4,941,994 de Zetmeisl apresenta um inibidor da corrosão provocada pelo ácido naftênico compreendendo uma dialcoíla ou fosfito de trialcoíla em combinação com uma tiazolina opcional.

[028] Um avanço significativo nos inibidores da corrosão provocada pelo ácido naftênico contendo fósforo foi reportado na U.S. Pat. No. 4,941,994, na qual o presente inventor é identificado como co-inventor. Nela está descrito que a corrosão de metais em hidrocarbonetos líquidos acídicos quentes é inibida pela presença de uma porção de um agente inibidor de corrosão de uma dialcoíla e/ou fosfito de trialcoíla com uma tiazolina opcional.

[029] Embora o método descrito na U.S. Pat. No. 4,941,994 proporcione melhoramentos significativos sobre as técnicas das artes anteriores, sempre existe o desejo de melhorar a capacidade dos agentes inibidores de corrosão reduzindo a quantidade dos compostos contendo fósforo que podem prejudicar a função dos vários catalisadores utilizados no tratamento de óleos crus, bem como, o desejo para que estes inibidores sejam produzidos com menores custos ou a partir de materiais iniciais mais facilmente disponíveis.

[030] Outra abordagem para a prevenção da corrosão provocada pelo ácido naftênico consiste da utilização de um agente químico para formar uma barreira entre os não refinados e o equipamento da unidade de processamento de hidrocarbonetos. Esta barreira ou filme previne que os agentes corrosivos atinjam a superfície metálica, e consiste geralmente de um material hidrofóbico. Gustavsen et al, encontro NACE Corrosion 89, papel No. 449, Abril 17-21, 1989, detalha os requerimentos para um bom agente de filme. A U.S. Pat. No. 5,252,254 revela um destes agentes de formação de filmes, fenol sulfonado de alcoíla-substituída, efetivo contra a corrosão provocada pelo ácido naftênico.

[031] A U.S. Pat. No. 5,182,013 emitida para Petersen et al em Janeiro 26, 1993, descreve outro método de inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico de óleos crus, consistindo da introdução no óleo de uma quantidade efetiva de um polissulfeto orgânico. Este é outro exemplo da utilização de espécimes de enxofre como inibidores de corrosão. A sulfidação como fonte de corrosão foi detalhada acima. Apesar do processo não ser bem entendido, foi descoberto que embora o enxofre possa ser um agente anticorrosivo eficaz em pequenas quantidades, em concentrações suficientemente altas ele se torna um agente corrosivo.

[032] O fósforo pode formar uma barreira efetiva contra a corrosão sem enxofre, mas a adição de agentes sulfitantes ao fluxo do processo contendo fósforo leva a um filme composto de ambos os sulfetos e fosfatos. Isto resulta em um desempenho melhorado, bem como, a uma diminuição dos requerimentos de fósforo. Esta invenção refere-se à adição deliberada de agentes sulfitantes ao fluxo do processo quando materiais baseados em fósforo são utilizados para o controle da corrosão para acentuar esta interação.

[033] A U.S. Patent No. 5,314,643 de Edmondson et al, descreve um processo para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico e por compostos de enxofre durante a elevada temperatura de processamento de óleos crus, com a utilização de um inibidor de corrosão consistindo de uma combinação de fosfato de trialcoíla e um metal alcalino-terroso sulfeto de fosfanato-fenato, funcionando efetivamente como um inibidor nas superfícies metálicas internas do equipamento utilizado nas operações de refino de óleos crus.

[034] Os polissulfetos orgânicos (Babaian-Kibala, U.S. Pat. No.

5,552,085), os fosfitos orgânicos (Zetlmeisl, U.S. Pat. No. 4,941,994) e os ésteres fosfatos/fosfitos (Babaian-Kibala, U.S. Pat. No. 5,630,964) foram reivindicados como sendo eficazes em fases ricas de hidrocarbonetos contra a corrosão provocada pelo ácido naftênico. No entanto, a sua alta solubilidade em óleos incorre no risco do fluxo paralelo de destilados ser contaminado por fósforo.

[035] O ácido fosfórico tem sido utilizado primariamente em fases aquosas para a formação de um filme complexo de fosfato/ferro em superfícies de aço para a inibição da corrosão ou outras aplicações (Coslett, British patent 8,667, U.S. Pat. Nos. 3,132,975, 3,460,989 e 1,872,091). O ácido fosfórico utilizado em ambientes não aquosos e de alta temperatura (petróleo) também foi reportado para propósitos de mitigação de incrustações (U.S. Pat. No. 3,145,886).

[036] Continua existindo a necessidade do desenvolvimento de opções adicionais para a mitigação da corrosividade de não refinados acídicos com menores custos. Isto é especialmente verdadeiro em tempos de baixas margens no refino e da alta disponibilidade de não refinados corrosivos de fontes tais como a Europa, China, África e Índia. A presente invenção aborda esta necessidade.

Objetivos e Vantagens da Presente Invenção

[037] Correspondentemente, os objetivos e as vantagens da presente invenção estão descritos abaixo.

[038] Um dos objetivos da presente invenção é o de prover um novo aditivo de composição química que proporcione uma inibição muito eficaz contra a corrosão provocada pelo ácido naftênico, bem como, uma inibição contra a corrosão provocada pelo enxofre.

[039] Outro objetivo é o de prover um novo aditivo tendo uma composição inibidora de corrosão, que seja muito estável mesmo em altas temperaturas. Ainda outro objetivo da presente invenção é o de prover um novo aditivo tendo uma composição inibidora de corrosão, com um valor ácido muito baixo.

Resumo da Invenção

[040] A presente invenção se refere ao campo de processamento de hidrocarbonetos que provocam corrosões nas superfícies metálicas das unidades de processamento. A invenção aborda o problema técnico

da corrosão provocada pelo ácido naftênico e da corrosão provocada pelo enxofre em altas temperaturas, e proporciona uma solução para inibir estes tipos de corrosão. As três composições combinadas são formadas por duas misturas separadamente, com uma mistura obtida com a mistura do composto A, que é obtido reagindo poliisobutileno reativo (HRPIB) com pentassulfeto fosforoso na presença de uma quantidade catalítica de enxofre com o composto B, que consiste de um composto tiofosforoso tal como um éster tioácido fosforoso da Fórmula 1, e uma segunda mistura obtida com a mistura do composto A com o composto C da Fórmula 2, que é obtido reagindo o composto B com óxido de etileno, no qual cada uma destas duas misturas proporciona independentemente alta eficiência inibidora de corrosão no caso da inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas e da inibição da corrosão provocada pelo enxofre. A invenção é utilizável em todas as unidades de processamento de hidrocarbonetos, tais como, refinarias, colunas de destilação e outras indústrias petroquímicas.

Descrição da Invenção

[041] Surpreendentemente foi descoberto pelo inventor da presente invenção, que uma combinação de um composto organofosforoso de enxofre e de outros compostos fosforosos tais como compostos tioácidos fosforosos, isto é, tiofosfato e/ou ésteres de tiofosfato, são muito eficientes no controle da corrosão provocada pelo ácido naftênico, proporcionando um efeito sinérgico de combinação de compostos fosforosos. O composto organofosforoso de enxofre (A) é produzido a partir da reação de poliisobutileno com pentassulfeto fosforoso, na presença de enxofre em pó. O outro composto químico (B), isto é, o composto de tioácido fosforoso, é produzido a partir da reação de álcool e pentassulfeto fosforoso. O composto químico (C) é produzido através da reação do composto químico (B) com óxidos cíclicos, tais como óxido de etileno.

[042] A quantidade mais eficaz do inibidor de corrosão a ser utilizada de acordo com a presente invenção pode variar dependendo das condições locais de operação e do hidrocarboneto em particular que está sendo processado. Conseqüentemente, a temperatura e outras características do sistema de corrosão ácida podem ter relevância na quantidade de inibidor ou mistura de inibidores a ser utilizada. Geralmente, quando as temperaturas

operacionais e/ou as concentrações ácidas são maiores, uma quantidade proporcionalmente maior do inibidor de corrosão será necessária. Foi verificado que a concentração dos inibidores de corrosão ou da mistura dos inibidores adicionados ao óleo cru pode se situar na faixa aproximada de 1 ppm a 5.000 ppm. Também foi verificado que é preferível adicionar os inibidores com uma razão inicial de dosagem relativamente alta de 2.000 – 3.000 ppm, e de manter este nível por um período de tempo relativamente curto até que a presença do inibidor induza o surgimento de um revestimento de proteção contra corrosão nas superfícies metálicas.

[043] Uma vez que a superfície de proteção é estabelecida, a razão de dosagem necessária para manter a proteção pode ser reduzida a uma faixa normal de operação de aproximadamente 100 – 1.500 ppm sem sacrifício substancial da proteção.

[044] O inventor da presente invenção executou experimentações extensivas para verificar a eficácia dos inibidores de corrosão, no caso da inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico, experimentando com combinações dos compostos inibidores A, B e C, com diferentes proporções do composto aditivo (A), isto é, poliiisobutileno mais pentassulfeto fosforoso mais enxofre em pó e qualquer um dos compostos (B) e (C). Experimentos também foram executados apenas com o composto (A), apenas com o composto (B) e apenas com o composto (C), separadamente. Os métodos utilizados e os resultados de todos estes experimentos estão apresentados nos Exemplos 1 a 6 e nas Tabelas 1 a 5.

[045] O composto reagido (A) é obtido com a reação de olefinas com P_2S_5 (pentassulfeto fosforoso) na presença de enxofre em pó. As olefinas preferidas apresentam ligamentos duplos, sendo que um ligamento duplo está presente internamente ou terminalmente.

[046] O exemplo das olefinas com ligamentos duplos internos inclui beta-olefinas. O exemplo das olefinas com ligamentos duplos terminais inclui alfa-olefinas. Estas olefinas apresentam de 5 a 30 átomos de carbono. Estas olefinas são alternativamente olefinas poliméricas, tais como poliiisobutileno altamente reativo contendo mais de 70% de vinilideno de duplo ligamento, e poliiisobutilenos normais que contêm vinil, vinilideno e outros tipos de grupos químicos.

[047] A razão de P_2S_5 para a olefina é preferencialmente de 0,05 a 2 moles de P_2S_5 para 1 mole de olefina. O enxofre em pó encontra-se presente em quantidade catalítica, isto é, o enxofre em pó representa de 0,5% a 5% da olefina por peso.

Método de síntese do aditivo composto A

[048] A modalidade mais preferida de execução da presente invenção está descrita abaixo.

[049] Uma quantidade pesada de HRPIB (Poliisobutileno Altamente Reativo), pentassulfeto fosforoso e enxofre em pó são carregados em um frasco limpo, de fundo redondo e de quatro gargalos, equipado com uma entrada de nitrogênio, agitador e termômetro, formando com isto uma mistura de reação.

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

[051] A massa resultante da reação é então resfriada a uma temperatura de 100°C, quando gás nitrogênio é purgado à massa resultante da reação para eliminar o sulfeto de hidrogênio nela presente. O composto de enxofre resultante, poliisobutileno fosforoso, que é o aditivo composto A da presente invenção, é utilizado como inibidor da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas. Este composto é utilizado puro ou diluído em solventes adequados tais como xileno, tolueno e solventes aromáticos ou em qualquer outro solvente adequado para obter a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas.

Método de síntese do aditivo composto B

[052] A presente invenção não aborda especificamente a maneira de preparo de ésteres de tiofosfato e tiofosfito. Compostos ésteres de tiofosfato são facilmente preparados como o produto da reação, por exemplo, de pentassulfeto fosforoso (P_2S_5) e um solvente adequado de álcool e/ou thio.

[053] N-octanol é carregado em um frasco limpo de quatro gargalos, equipado com um agitador, entrada de nitrogênio e um condensador.

Uma quantidade apropriada de pentassulfeto fosforoso é adicionada ao frasco em frações. A razão molar do N-octanol ao P_2S_5 se encontra entre 2:1 a 4:1. Após aumentar a temperatura para 85°C a 135°C, observa-se a evolução do gás H_2S . Após uma hora a mistura de reação é aquecida para 115°C a 165°C e o frasco é mantido nesta temperatura por um período de 1 a 3 horas. A amostra é resfriada e filtrada através de um filtro típico de 5 microns. A amostra filtrada é então aquecida para 65°C a 115°C. O gás nitrogênio é então purgado por um período de 3 a 7 horas. O composto resultante consiste do aditivo composto B2 da presente invenção. O aditivo composto B2 é então testado quanto à sua eficiência para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. O aditivo composto (A + B2) é também testado quanto à sua eficiência para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. O método de síntese do aditivo composto B2 é explicado no Exemplo 3.

Método de síntese do aditivo composto C

[054] O aditivo composto B2 é transferido para a autoclave e óxido de etileno é adicionado de 15°C a 50°C até que a pressão na autoclave permaneça constante, com isto indicando nenhuma absorção adicional do óxido de etileno pela mistura de reação. O valor ácido do produto final é de 25 mg/KOH. Após a adição do óxido de etileno, a mistura de reação é mantida em uma temperatura de 35°C a 85°C por um período de 3 a 7 horas. O gás nitrogênio é então purgado por um período adicional de 3 a 7 horas. A amostra resultante, isto é, o aditivo composto C2 é filtrado e testado quanto à sua eficiência para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. A eficiência do aditivo composto combinado (A + C2) também é testada. O método de síntese do aditivo composto C2 é ilustrado no Exemplo 4.

[055] A presente invenção é direcionada a um método para a inibição da corrosão das superfícies metálicas de unidades de processamento que processam hidrocarbonetos tais como óleos crus e suas frações contendo ácido naftênico. A invenção é explicada com detalhes em sua forma mais simples, na qual as seguintes etapas do método são executadas, quando ela for utilizada para processar óleos crus em unidades de processamento tais como unidades de destilação. Etapas similares podem ser utilizadas em diferentes unidades de processamento tais como, tubulações de bombeamento, trocadores de calor e outros tipos de unidades de processamento.

[056] As etapas do método são explicadas abaixo:

- a) aquecimento do hidrocarboneto contendo ácido naftênico para vaporizar uma porção do hidrocarboneto;
- b) permitir que os vapores do hidrocarboneto subam em uma coluna de destilação;
- c) condensação de uma porção dos vapores do hidrocarboneto passando através da coluna de destilação para produzir um destilado;
- d) adição ao destilado, de 5 a 2.000 ppm de uma combinação (A) + (B) do aditivo composto [(ou uma combinação de (A) + (C)] para entrar substancialmente em contato com as superfícies metálicas inteiras da unidade de destilação e formar um filme de proteção nestas superfícies, com o que estas superfícies se tornam protegidas contra a corrosão.

[057] É vantajoso tratar colunas de destilação, bandejas, tubulações de bombeamento e equipamentos relacionados para prevenir a corrosão provocada pelo ácido naftênico, quando vapores condensados de fluídos destilados de hidrocarbonetos entram em contato com equipamentos metálicos em temperaturas maiores que 200°C, e preferencialmente maiores que 400°C. A combinação do aditivo composto (A) + (B) ou a combinação do aditivo composto (A) + (C) é geralmente adicionada ao destilado condensado e permite-se que o destilado condensado entre em contato com as superfícies metálicas da coluna de destilação, do acondicionamento, bandejas, tubulações de bombeamento e equipamentos relacionados, à medida que o destilado condensado passa pela coluna e para o interior do reservatório de destilação. O destilado também pode ser coletado como um produto. Os inibidores de corrosão da presente invenção permanecem no produto coletado resultante.

[058] Na prática comercial, os aditivos desta invenção podem ser adicionados a um retorno de destilados para controlar a corrosão em uma bandeja de puxar e em uma coluna de acondicionamento, enquanto que uma segunda injeção pode ser adicionada a um retorno de óleo pulverizado imediatamente abaixo das gavetas de puxar para proteger o acondicionamento da torre e das gavetas abaixo da gaveta de puxar dos destilados. O local onde o aditivo da presente invenção é adicionado não é muito crítico, desde que ele seja adicionado ao destilado que é posteriormente retornado ao reservatório de

destilação, ou que ele entre em contato com as superfícies internas metálicas da coluna de destilação, bandejas, bombas, tubulações de bombeamento e equipamentos relacionados.

[059] O método de produção e utilização do composto de poliisobutileno fosforoso de enxofre, isto é, o aditivo composto A da presente invenção, para a obtenção da inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, é explicado abaixo com o auxílio dos exemplos 1 e 5.

Discussão sobre Efeitos Técnicos Sinérgicos Surpreendentes e Inesperados de Muito Alta Eficiência na Inibição da Corrosão provocada pelo Ácido Naftênico com a utilização do Aditivo Composto da presente invenção.

[060] O método de utilização do aditivo composto da presente invenção, isto é, os ésteres de tiofosfato e os derivados dos mesmos, em combinação com o composto de poliisobutileno fosforoso de enxofre da presente invenção, para a obtenção da inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, é explicado abaixo com o auxílio dos exemplos 1 a 6.

[061] A discussão detalhada apresentada abaixo com relação aos resultados exibidos na Tabela 1 a 5 e para os experimentos descritos nos Exemplos 1 a 6, explicam a efetividade do aditivo composto da presente invenção na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas ou na inibição da corrosão provocada pelo enxofre.

[062] B2 representa uma forma do aditivo composto B obtido sob condições operacionais particulares de síntese.

[063] C1, C2 representam diferentes formas do aditivo composto C obtidas sob condições operacionais diferentes de síntese.

[064] Com referência à Tabela 1, na qual a razão molar do HRPB ao pentassulfeto fosforoso foi de 1:1, foi observado que, no teste estático, à medida que a dosagem efetiva do aditivo composto A da presente invenção foi aumentada de 200 ppm para 400 ppm, a eficiência na inibição da corrosão, como calculada pela fórmula dada no Exemplo 5 2, aumentou de 55,7529% para 99,6783%.

[065] Com referência à Tabela 2, foi observado que o composto C1 da presente invenção, quando utilizado de modo isolado, em duas dosagens totais e separadas de 150 ppm e 180 ppm (nas quais 50% foi a dosagem ativa), a

eficiência na inibição da corrosão aumentou, respectivamente, de mais de 55% para mais de 76%.

[066] Com referência à Tabela 3, foi observado que o composto C2 da presente invenção, quando utilizado de modo isolado, em uma dosagem total de 90 ppm (na qual 50% foi a dosagem ativa), a eficiência na inibição da corrosão foi superior a 60%. Quando o composto C2 foi utilizado em combinação com o composto A em cinco dosagens totais e separadas entre 200 ppm e 400 ppm (com a razão de A:C2 variando de 1,22:1 a 3,44:1 e quando cada uma das dosagens de A e C2 foi 50% ativa), **a eficiência na inibição da corrosão se situou numa faixa acima de 85% e acima de 98%.**

[067] Com referência à Tabela 4, foi observado que o composto B2 da presente invenção, quando utilizado de modo isolado, em duas dosagens totais e separadas de 90 ppm e 180 ppm (nas quais 50% foi a dosagem ativa), a eficiência na inibição da corrosão foi superior a 49% e superior a 75%, respectivamente. Quando o composto B2 foi utilizado em combinação com o composto A em uma dosagem total de 400 ppm (com a razão de A:B2 sendo de 3,44:1, e quando cada uma das dosagens de A e B2 foi 50% ativa), **a eficiência na inibição da corrosão foi superior a 85%.**

[068] Com referência à Tabela 5, no Teste Dinâmico de Corrosão por Ácido Naftênico em Altas Temperaturas, foi observado que o composto A da presente invenção, quando utilizado de modo isolado [Exper. 18 e 19], em duas dosagens totais e separadas de 20 ppm [Exper. 19] e 50 ppm [Exper. 18] (nas quais 50% foi a dosagem ativa), a eficiência na inibição da corrosão foi superior a 19% [Exper. 19] e 54% [Exper. 18], respectivamente. Quando o composto C2 foi utilizado em combinação com o composto A em três dosagens totais e separadas de 40 ppm [Exper. 22], 60 ppm [Exper. 21] e 90 ppm [Exper. 20] (com a razão de A:C2 variando de 1:1 a 1,25:1 e quando cada uma das dosagens de A e C2 foi 50% ativa), **a eficiência na inibição da corrosão variou acima de 77% e 100%, confirmando o efeito sinérgico da combinação do composto A e do composto C (composto específico C2).**

[069] Consequentemente pode ser observado da discussão anterior, que o aditivo composto da presente invenção utilizado para a inibição de corrosão apresenta as seguintes características peculiares e importantes, quando comparado com as tecnologias anteriores.

1) O inventor da presente invenção, após extensiva experimentação, descobriu surpreendentemente que os aditivos compostos utilizados pelo inventor, isto é, o aditivo composto (A + B) e o aditivo composto (A + C) são ADITIVOS POLIMÉRICOS, que são altamente eficazes na inibição de corrosão em altas temperaturas.

As artes anteriores não ensinam e nem sugerem a utilização de um aditivo polimérico na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico ou na inibição da corrosão provocada pelo enxofre, ou na inibição de qualquer tipo de corrosão em geral.

2) Outra característica peculiar do aditivo composto da presente invenção consiste no fato de ele apresentar maior estabilidade térmica quando comparado aos aditivos compostos descritos nas artes anteriores, em função da natureza polimérica do aditivo composto da presente invenção. Em função de sua alta estabilidade térmica, o aditivo composto da presente invenção é muito eficaz na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas ou na inibição da corrosão provocada pelo enxofre em altas temperaturas.

3) Ainda outra característica peculiar do aditivo composto da presente invenção reside no fato de que ele apresenta uma acidez muito baixa quando comparado com os aditivos compostos das artes anteriores, por exemplo, os ésteres de fosfato das artes anteriores apresentam acidez muito elevada. Os ésteres de fosfato das artes anteriores são conhecidos por apresentarem a tendência de se decompor, mesmo em temperaturas menores, para formar ácidos fosfóricos que se deslocam ao longo do fluxo de hidrocarbonetos e reagem com as superfícies metálicas dos equipamentos tais como colunas de destilação, para formar fosfato de ferro sólido. Estes sólidos obstruem os orifícios dos equipamentos e com isto levam à formação de incrustações nas colunas de destilação.

O aditivo composto da presente invenção não apresenta esta deficiência.

4) Os recursos distintos entre a U.S. Patent No. 5552085 e a presente invenção estão descritos abaixo. Com referência aos resultados dos experimentos apresentados na Tabela 1 (exemplos 5 e 6) da U.S. Patent No. 5552085 e, comparando os resultados do NTPE e NNTPE, verificou-se que não

existe efeito de neutralização com uma dosagem de 500 ppm e um TAN de 4,5 mg/KOH, pois as razões de inibição de corrosão são as mesmas. Além disso, comparando-se os resultados dos exemplos 3 e 4, apresentados na mesma Tabela 1, verificou-se que a razão de inibição de corrosão diminui quando compostos ácidos tiofosfóricos neutralizados ou tratados são utilizados. Estes dados nos ensinam além da utilização de compostos ácidos tiofosfóricos de neutralização ou tratamento, quando eles são utilizados para a inibição da corrosão. A presente invenção revela que reagir compostos ácidos tiofosfóricos com óxido de etileno e utilizar o composto tratado para a inibição da corrosão, melhora a eficiência da inibição de corrosão quando utilizado singularmente ou em combinação com o composto A.

EXEMPLO 1

Síntese de um composto polimérico organofosforoso de enxofre – Aditivo composto A

[070] As quantidades pesadas de 68,16 gm de HRPIB comercialmente disponível (Poliisobutileno Altamente Reativo com peso molecular de 950 aproximadamente), 30,31 gm de Pentassulfeto Fosforoso e 1,51 gm de Enxofre em Pó são carregados em um frasco limpo, de fundo redondo e de quatro gargalos, equipado com uma entrada de N₂, agitador e termômetro, formando com isto uma mistura de reação. Isto proporciona uma razão mole de 1:1 de Pentassulfeto Fosforoso de Olefina.

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

[072] A massa resultante da reação foi então resfriada a uma temperatura de 100°C, quando gás nitrogênio foi nela purgado para eliminar o gás sulfeto de hidrogênio nela presente. O composto de enxofre resultante poliisobutileno fosforoso foi utilizado como inibidor da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas e como inibidor da corrosão provocada pelo enxofre. Este composto foi utilizado puro ou diluído em solventes adequados tais como xileno, tolueno e solventes aromáticos bem como em qualquer outro

solvente adequado para obter a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, bem como, a inibição da corrosão provocada pelo enxofre.

[073] A síntese acima mencionada é executada para diferentes razões mole de HRPIB para Pentassulfeto Fosforoso. Uma síntese similar foi executada com a utilização de poliisobutileno normal ao invés de HRPIB.

[074] O composto de enxofre resultante poliisobutileno fosforoso foi testado quanto à sua eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. O método de teste é apresentado no Exemplo 5. Os resultados são apresentados na Tabela 1 nos Experimentos Números 2, 3 e 4.

EXEMPLO 2

Síntese do aditivo composto C1 e teste de eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico do aditivo composto (A + C1) utilizando um método de teste estático

[075] O frasco limpo de quatro gargalos foi equipado com um agitador, entrada de gás nitrogênio e um condensador. N-octanol pesando 400 gms foi carregado no frasco. O pentassulfeto fosforoso pesando 187 gms foi então adicionado ao frasco em frações. A temperatura do frasco foi então elevada a 110°C. Foi observado que gás H₂S se desenvolveu após a adição de P₂S₅. Após uma hora, a mistura de reação no frasco foi aquecida a uma temperatura de 140°C e o frasco foi mantido nesta temperatura por uma hora. O valor ácido da mistura de reação se situou em aproximadamente 125 mg/KOH. A mistura de reação que consiste do composto B1 foi então transferida para a autoclave, e óxido de etileno foi adicionado até que a pressão permaneceu constante, com isto indicando que não houve nenhuma absorção adicional do óxido de etileno pela mistura de reação. O sistema foi então purgado com gás nitrogênio para a remoção do excesso de óxido de etileno. O valor ácido do produto final se situou em aproximadamente 25 mg/KOH. O composto resultante do exemplo 2, que consiste do composto C1, foi testado quanto à sua eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. A eficiência do composto combinado (A + C1) também foi testada. Todos estes resultados estão apresentados na Tabela 2 nos Experimentos Números 5, 6, 7 e 8.

EXEMPLO 3

Síntese do aditivo composto B2 e teste de eficiência

na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico do aditivo composto (A + B2) utilizando um método de teste estático

[076] O frasco limpo de quatro gargalos foi equipado com um agitador, entrada de gás nitrogênio e um condensador. N-octanol pesando 400 gms foi carregado no frasco. O pentassulfeto fosforoso pesando 187 gms foi então adicionado ao frasco em frações. A temperatura do frasco foi então elevada a 110°C. Foi observado que gás H₂S se desenvolveu após a adição de P₂S₅. Após uma hora, a mistura de reação no frasco foi aquecida a uma temperatura de 140°C e o frasco foi mantido nesta temperatura por uma hora. A amostra foi então resfriada e filtrada através de um filtro de 5 microns. A amostra foi aquecida a 90°C. O gás nitrogênio foi purgado por 5 horas. A amostra resultante, que consiste do composto B2, foi analisada quanto ao seu valor ácido, que foi constatado se encontrar entre 110 a 130 mg/KOH. O composto B2 foi testado quanto à sua eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. A eficiência do composto combinado (A + B2) também foi testada. O método de teste é apresentado no Exemplo 5. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 nos Experimentos Números 15, 16 e 17.

EXEMPLO 4**Síntese do aditivo composto C2 e teste de eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico do aditivo composto (A + C2) utilizando um método de teste estático**

[077] A mistura de reação resultante do Exemplo 3, isto é, o composto B2 foi então transferido para a autoclave, e óxido de etileno foi adicionado a 30°C até que a pressão permaneceu constante, com isto indicando que não houve nenhuma absorção adicional do óxido de etileno pela mistura de reação. O valor ácido do produto final se situou em aproximadamente 25 mg/KOH. Após a adição do óxido de etileno, a mistura de reação foi mantida em uma temperatura de 60°C por 5 horas. O gás nitrogênio foi então purgado com uma duração de 5 horas adicionais. A amostra, isto é, o composto C2, foi filtrado e testado quanto à sua eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico. A eficiência do composto combinado (A + C2) também foi testada. O método de teste está apresentado no Exemplo 5. Todos estes resultados estão apresentados na Tabela 3 nos Experimentos Números 9 a 14.

EXEMPLO 5

Teste de Corrosão por Ácido Naftênico em Altas Temperaturas (TESTE ESTÁTICO)

[078] Neste exemplo, várias quantidades de uma formulação de 50% da composição preparada de acordo com o Exemplo 1, e compostos da invenção preparados de acordo com os Exemplos 2 e 4 foram testados quanto à sua eficiência na inibição da corrosão de cupons de aço em óleo aquecido contendo ácido naftênico. Um cupom de perda de peso por teste de imersão foi utilizado para avaliar o composto da invenção quanto à sua eficiência na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em uma temperatura de 290°C. Diferentes dosagens de compostos foram utilizadas, como uma solução ativa de 50%, como mostrado nas Tabelas 1 a 4.

[079] Um teste estático em um cupom de aço foi conduzido sem a utilização de qualquer aditivo. Este teste proporcionou uma leitura de teste em branco.

[080] O aparelho de reação consistiu de um frasco de um litro, de fundo redondo e de quatro gargalos, equipado com um condensador de água, um tubo de purga de N₂, uma bainha de termômetro com um termômetro e uma barra agitadora. 600 gm (aproximadamente 750 ml) de óleo hidrocarboneto de parafina (D-130) foram colocados no frasco. A purga do gás N₂ foi iniciada com uma razão de fluxo de 100 cc/minuto, a temperatura foi elevada a 100°C e esta temperatura foi mantida por 30 minutos. Um composto do exemplo 1 compreendendo Poliisobutileno e Pentassulfeto Fosforoso com enxofre em pó foi adicionado à mistura de reação. A mistura de reação foi agitada por 15 minutos em uma temperatura de 100°C. Após a remoção do agitador, a temperatura da mistura de reação foi elevada a 290°C. Um cupom de aço carbono CS 1010 pré-pesado com dimensões de 76 mm por 13 mm por 1,6 mm foi imerso. Após manter esta condição por 1 hora a 1,5 horas, 31 gm de ácido naftênico (de classe comercial com valor ácido de 230 mg/KOH) foram adicionadas à mistura de reação. Uma amostra da mistura de reação com um gm de peso foi coletada para a determinação do valor ácido, que foi constatado se situar em aproximadamente 11,7 mg/KOH. Esta condição foi mantida por quatro horas. Após este procedimento, o cupom de metal foi removido, o excesso de óleo foi lavado, e o excesso do produto da corrosão foi removido da superfície metálica. O cupom de metal foi então pesado e a razão da corrosão foi calculada em mils por ano.

[081] Um método similar foi utilizado para testar a eficiência da inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico de outros compostos. Os resultados estão apresentados na Tabela 1 a 4.

Cálculo da Eficiência da Inibição de Corrosão

[082] O método utilizado para o cálculo da Eficiência da Inibição de Corrosão é mostrado abaixo. Neste cálculo, a eficiência da inibição de corrosão proporcionada pelo aditivo composto é calculada comparando a perda de peso em função do aditivo com a perda de peso de um cupom em branco (sem qualquer aditivo).

$$\begin{array}{l} \text{Eficiência} \\ \text{Inibição} \\ \text{Corrosão} \end{array} = \frac{\text{(Perda de peso do metal sem aditivo)} \quad \text{(Perda de peso com aditivo)}}{\text{(perda de peso do metal sem aditivo)}} \times 100$$

[083] A razão 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 6

Teste Dinâmico de Corrosão por Ácido Naftênico em Altas Temperaturas

[084] O teste dinâmico foi executado com a utilização de meios de rotação providenciados na autoclave de temperatura controlada, e foi executado com a utilização de cupons de aço apassivados. Um teste dinâmico em cupom de aço foi conduzido sem a utilização de qualquer aditivo ou apassivação. O teste forneceu uma leitura de teste em branco.

[085] Um teste dinâmico de imersão com um cupom de perda de peso foi utilizado para avaliar os aditivos compostos A e (A + C2) quanto à sua eficácia na inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em uma temperatura de 290°C em condição dinâmica.

[086] Os seguintes equipamentos de teste e materiais foram utilizados no Teste Dinâmico de Corrosão:

2. Autoclave de temperatura controlada.
3. Cupons de aço carbono CS 1010 pré-pesados com dimensões de 76 mm x 13 mm x 1,6 mm.
4. Meios para girar o cupom, para proporcionar uma velocidade periférica excedendo 3 m/segundo.

Material:

1. Óleo hidrocarboneto de parafina (D-130-Resíduo destilado) com ácido naftênico adicionado para proporcionar um número de neutralização ácida de aproximadamente 2 mg/KOH.
2. Gás nitrogênio no espaço de vapor.

[087] Dois cupons de aço carbono pré-pesados e sem perda de peso foram fixados aos meios de rotação da autoclave. O teste dinâmico foi conduzido a uma temperatura de 290°C durante 4 horas. Após o teste, os cupons foram removidos, o excesso de óleo foi lavado e o excesso do produto da corrosão foi removido da superfície dos cupons. Os cupons foram então pesados e a razão da corrosão foi calculada em mils/ano. Os resultados destes testes dinâmicos estão apresentados na Tabela 5. As etapas detalhadas do procedimento de teste dinâmico são mostradas abaixo:

1. Coloque 400 gms de óleo hidrocarboneto de parafina D-130 (resíduo destilado) na autoclave.
2. Adicione a dosagem desejada do aditivo composto da invenção e misture bem.
3. Monte os cupons pré-pesados e sem perda de peso na autoclave, e ajuste a temperatura para 120°C.
4. Inicie o aquecimento e mantenha a agitação em 500 rpm com purga contínua de gás nitrogênio (borbulhas) e após alguns poucos minutos aumente a rpm do agitador para 1.000 rpm.
5. Aumente a temperatura de aquecimento para 160°C e interrompa a purga do gás nitrogênio.
6. Aumente agora a temperatura para 290°C e deixe a autoclave funcionar nesta temperatura de 290°C por duas horas (o tempo de passivação).
7. Baixe a temperatura para 100°C.

8. Abra o reator e adicione o ácido naftênico para a obtenção de um valor ácido TAN 2,0 mg/KOH (o ácido naftênico é de 3,35 gm com valor ácido de 237 mg/KOH).

9. Agite a amostra e colete 2 a 3 ml de ácido naftênico para a medição TAN.

10. Feche a autoclave e inicie o aquecimento aumentando a temperatura para 290°C e agite a mistura com velocidade de 1.000 rpm durante 4 horas.

11. Resfrie o reator para uma temperatura de 100°C.

12. Remova o cupom e limpe-o inicialmente com tolueno/hexano e finalmente com acetona.

13. Seque o cupom por 5 minutos a uma temperatura de 120°C e o mantenha no secador.

14. Pese o cupom.

15. Calcule a eficiência da inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico.

16. Os resultados dos testes dinâmicos estão apresentados nos Experimentos Números 18 a 22 da Tabela 5.

TABELA 1

Experi- mento Sr. No.	Inibidor	Dosagem em ppm	Perda de peso em mg	Razão de Corrosão MPY	Eficiência Inibidores Corrosão em %
1	Apenas metal em branco (Sem Composto inibidor)	-	89,5	447,95	-
2	50% de Composto ativo do Exemplo 1, (Poliisobutileno, Pentassulfeto Fosforoso e enxofre em pó) e 50% de solvente	200	63,3	316,82	29,27
3	Composto de acordo com o experimento No. 2	300	39,6	198,20	55,75
4	Composto de acordo com o experimento No. 2	400	15,2	76,08	83,02

TABELA 2

Experi- mento Sr. No.	Composto (A) dosagem em ppm (50% ativo) estava	Composto (C1) dosagem em ppm (50% estava ativo)	Razão (A):(C1)	Dosagem Total em ppm	Perda de peso em mg.	Razão de corrosão MPY	Eficiência Inibidor Corrosão em %
2	200	-	-	200	63,3	316,82	29,27
3	300	-	-	300	39,6	198,20	55,75
4	400	-	-	400	15,2	76,08	83,02
5	-	150	-	150	39,6	198,20	55,75
6	-	180	-	180	21,1	105,61	76,43
7	150	150	1:1	300	8,1	40,54	90,95
8	180	180	1:1	360	0,2	1,001	99,78

TABELA 3

Experi- mento Sr. No.	Composto (A) dosagem em ppm (50% ativo) estava	Composto (C2) dosagem em ppm (50% estava ativo)	Razão (A):(C2)	Dosagem Total em ppm	Perda de peso em mg.	Razão de corrosão MPY	Eficiência Inibidor Corrosão em %
2	200	-	-	200	63,3	316,82	29,27
3	300	-	-	300	39,6	198,20	55,75
4	400	-	-	400	15,2	76,08	83,02
9	-	90	-	90	35,0	175,18	60,89
10	310	90	3,44:1	400	1,3	6,51	98,55
11	180	120	1,5:1	300	10,1	50,55	88,72
12	110	90	1,22:1	200	13,2	66,07	85,25
13	230	120	1,92:1	350	6,4	32,03	92,85
14	280	120	2,33:1	400	2,6	13,01	97,10
23	-	150	-	150	24,1	120,63	73,07
24	-	180	-	180	10,0	50,05	88,83

TABELA 4

Experi- mento Sr. No.	Composto (A) dosagem em ppm (50% ativo) estava	Composto (B2) dosagem em ppm (50% estava ativo)	Razão (A):(B2)	Dosagem Total em ppm	Perda de peso em mg.	Razão de corrosão MPY	Eficiência Inibidor Corrosão em %
2	200	-	-	200	63,3	316,82	29,27
3	300	-	-	300	39,6	198,20	55,75
4	400	-	-	400	15,2	76,08	83,02
15	-	90	-	90	45	225,23	49,72
16	-	180	-	180	22	110,11	75,42
17	310	90	3.44:1	400	12,7	63,56	85,81

TABELA 5

Experimento Sr. No.	Composto (A) dosagem em ppm (50% estava ativo)	Composto (C2) dosagem em ppm (50% estava ativo)	Razão (A):(C2)	Dosagem Total em ppm	Perda de peso em mg.	Razão de corrosão MPY	Eficiência Inibidor Corrosão em %
23	em branco	nil	nil	nil	7,5	37,53	-
18	50	-	-	50	3,45	17,27	54,0
19	20	-	-	20	6,05	30,28	19,33
20	50	40	1,25:1	90	0	0	100,0
21	30	30	1:1	60	0,7	3,5	90,67
22	20	20	1:1	40	1,7	8,51	77,33

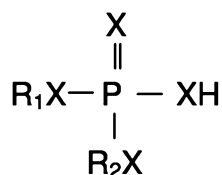
[088] Com os detalhes fornecidos na descrição anterior da presente invenção, será aparente para uma pessoa treinada na arte que a presente invenção compreende basicamente os seguintes itens:

ITEM 1

[089] Um novo aditivo para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico compreendendo uma mistura química de uma quantidade inibidora de corrosão consistindo de um composto A de uma olefina fosforosa de enxofre, com uma quantidade inibidora de corrosão consistindo de qualquer um dos compostos tiofosforosos de enxofre tais como o composto B e o composto C, no qual o mencionado composto A de olefina fosforosa de enxofre é produzido com a reação da mencionada olefina com pentassulfeto fosforoso na presença de uma quantidade catalítica de enxofre, capaz de formar uma mistura de reação, com a razão molar da olefina para o mencionado pentassulfeto fosforoso se situando entre 1:0,05 a 1:1,5, sendo preferencialmente de 1:1;

[090] e no qual o mencionado composto B consiste de um composto tiofosforoso tal como um éster tioácido fosforoso da Fórmula 1

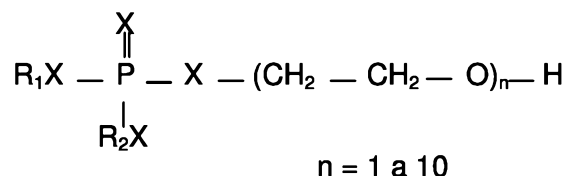
Fórmula 1



[091] na qual X é independentemente ou enxofre ou oxigênio e pelo menos um X é enxofre, e na qual R₁ e R₂ são hidrogênio ou hidrocarbila tendo de 5 a 18 átomos de carbono incluindo mono-, di-, misturas do mesmo;

[092] na qual o mencionado composto C da fórmula 2 é obtido com a reação do mencionado composto B com um óxido selecionado do grupo consistindo de óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno, e no qual a Fórmula 2 compreende o composto resultante C obtido após a reação do mencionado composto B com o mencionado óxido de etileno, incluindo mono-, di-, misturas do mesmo;

Fórmula 2

**ITEM 2**

[093] Um novo aditivo como o descrito no item 1, no qual a mencionada olefina consiste de poliisobutileno, que é ou altamente reativo ou normal.

ITEM 3

[094] Um novo aditivo como o descrito no item 1 e 2, no qual o mencionado composto de olefina fosforosa de enxofre é obtido agitando e aquecendo a mencionada mistura de reação do item 1, a 160°C sob purga de gás nitrogênio, mantendo a mencionada mistura de reação entre aproximadamente 160°C e aproximadamente 180°C por um período de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas, elevando a temperatura da mencionada mistura de reação de aproximadamente 185°C para aproximadamente 250°C, preferencialmente de aproximadamente 190°C a aproximadamente 230°C, mais preferencialmente de aproximadamente 210°C a aproximadamente 225°C e mantendo a mencionada mistura de reação com a temperatura elevada por aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas, preferencialmente por aproximadamente 6 a aproximadamente 10 horas, resfriando a massa de reação a 100°C e purgando gás nitrogênio no reservatório de reação para expelir o gás sulfeto de hidrogênio, com isto resultando o mencionado composto.

ITEM 4

[095] Um novo aditivo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual a mencionada olefina apresenta entre 10 e 1.000 átomos de carbono.

ITEM 5

[096] Um novo aditivo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual a mencionada olefina apresenta um peso molecular de 200 a 10.000.

ITEM 6

[097] Um novo aditivo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual a mencionada olefina apresenta um peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 1.300.

ITEM 7

[098] Um novo aditivo, como descrito no item 1, no qual a quantidade da mencionada mistura do mencionado composto A e do mencionado composto B, que deve ser adicionada ao óleo cru para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, é de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferencialmente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 300 ppm.

ITEM 8

[099] Um novo aditivo, como descrito no item 7, no qual a razão do mencionado composto A para o mencionado composto B, por peso, é de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1.

ITEM 9

[0100] Um novo aditivo, como descrito no item 1, no qual a quantidade da mencionada mistura do mencionado composto A e do mencionado composto C, que deve ser adicionada ao óleo cru para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, é de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferencialmente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 300 ppm.

ITEM 10

[0101] Um novo aditivo, como descrito no item 9, no qual a razão do mencionado composto A para o mencionado composto C, por peso, é de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1.

ITEM 11

[0102] Um processo para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico e/ou a inibição da corrosão provocada pelo enxofre em superfícies metálicas de quaisquer unidades de processamento de hidrocarbonetos, com as

mencionadas unidades de processamento compreendendo colunas de destilação, removedores, bandejas, tubulações de bombeamento e equipamentos relacionados, utilizando uma combinação de um composto inibidor tal como, qualquer mistura de duas misturas, tal como, uma mistura de dois compostos A e B dos itens 1, 2, 7 e 8, ou uma mistura de dois compostos A e C dos itens 1, 2, 9 e 10, compreendendo as etapas de:

a. aquecer o hidrocarboneto contendo ácido naftênico e/ou compostos de enxofre, para vaporizar uma porção do mencionado hidrocarboneto;

b. condensar uma porção dos vapores do hidrocarboneto, passando através da mencionada unidade de processamento de hidrocarbonetos, para produzir um condensado destilado;

c. adicionar ao mencionado destilado, antes que o mencionado condensado destilado seja retornado à mencionada unidade de processamento de hidrocarbonetos ou coletado como um produto, de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferencialmente de aproximadamente 1 ppm a 300 ppm da mencionada combinação de um composto inibidor tal como, qualquer mistura de duas misturas, tal como, a mencionada mistura dos dois compostos A e B dos itens 1, 2, 7 e 8, ou uma mistura dos dois compostos A e C dos itens 1, 2, 9 e 10, no qual a razão por peso de A para B é de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 e a razão de A para C é de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1.

d. permitir que o mencionado condensado destilado contendo a mencionada combinação de um composto inibidor tal como, qualquer mistura de duas misturas, tal como, a mencionada mistura dos dois compostos A e B dos itens 1, 2, 7 e 8, ou a mencionada mistura dos dois compostos A e C dos itens 1, 2, 9 e 10, entre em contato com as mencionadas superfícies metálicas das mencionadas unidades de processamento de hidrocarbonetos, para formar um filme de proteção nas mencionadas superfícies com o que cada superfície se torna protegida contra corrosão; e

e. permitir que o mencionado condensado destilado retorne à mencionada unidade de processamento de hidrocarbonetos, ou que seja coletado como sendo o mencionado produto.

[0103] Embora a invenção tenha sido descrita com referência a

determinadas modalidades preferidas de execução, a invenção não pretende ser limitada a estas modalidades preferidas de execução. Alterações nas modalidades preferidas de execução descritas são possíveis de serem realizadas sem desviar do espírito da invenção. No entanto, o processo e a composição descritos acima pretendem ser apenas ilustrativos, e as características inovadoras da invenção podem ser incorporadas em outras formas sem desviar do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. ADITIVO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO PROVOCADA PELO ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU INIBIÇÃO DE CORROSÃO POR ENXOFRE, caracterizado pelo fato de compreender uma mistura química de:

a) composto A de uma olefina fosforosa de enxofre; e

b) composto tiofosforoso de enxofre compreendendo o composto C,

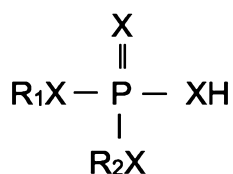
na qual o mencionado composto A de olefina fosforosa de enxofre consiste de um produto de reação da reação de uma olefina com um pentassulfeto fosforoso na presença de uma quantidade catalítica de enxofre, formando uma mistura de reação,

na qual a razão molar da mencionada olefina para o mencionado pentassulfeto fosforoso se situa entre 1:0,05 e 1:2, preferencialmente, 1:1;

na qual o mencionado enxofre está presente numa quantidade catalítica que varia de 0,5% a 5% da referida olefina em peso; e

na qual o mencionado composto C de tiofosforoso de enxofre da fórmula 2 consiste de um produto de reação da reação de um composto tiofosforoso tal como um éter tioácido fosforoso da fórmula 1

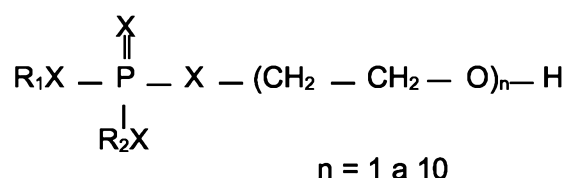
Fórmula 1



na qual X é independentemente ou enxofre ou oxigênio e pelo menos um X é enxofre, e na qual R₁ e R₂ são hidrogênio ou hidrocarbila tendo de 5 a 18 átomos de carbono incluindo mono-, di-, misturas do mesmo

com um óxido selecionado do grupo consistindo do grupo de óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno e, na qual o mencionado composto C de tiosfosforoso de enxofre, inclui mono-éster, di-éster, ou uma mistura dos mesmos; e na qual X é independentemente ou enxofre ou oxigênio e pelo menos um X é enxofre, e na qual R1 e R2 são hidrogênio ou hidrocarbila tendo de 5 a 18 átomos de carbono;

Fórmula 2



na qual a proporção em peso do mencionado composto A para o mencionado composto C varia de 1:1 a 4:1; e

a mencionada olefina consiste de poliisobutileno, que é ou altamente reativo ou normal.

2. ADITIVO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mencionada olefina consiste de poliisobutileno altamente reativo (HRPIB) contendo mais de 70% de olefinas com ligamentos duplos terminais (grupo de vinilideno), ou a mencionada olefina consiste de poliisobutileno normal que contém vinil, vinilideno.

3. ADITIVO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o mencionado composto A de olefina fosforosa de enxofre é um produto de reação obtido da reação da mencionada olefina com um pentassulfeto fosforoso na presença da mencionada quantidade catalítica de enxofre, formando uma mistura de reação:

a) agitando e aquecendo a mencionada mistura de reação a uma temperatura de 160°C sob purga de gás nitrogênio resultando na remoção do gás sulfeto de hidrogênio (H₂S) que foi gerado durante a reação.

b) mantendo a mencionada mistura de reação entre 160°C e

180°C por um período de 1 hora a 2 horas,

c) elevando a mencionada temperatura da mencionada mistura de reação de 185°C para 250°C, preferencialmente de 190°C a 230°C, mais preferencialmente de 210°C a 225°C,

d) mantendo a mencionada mistura de reação com a mencionada temperatura elevada por 1 hora a 24 horas, preferencialmente por 6 a 10 horas,

e) resfriando a mistura de reação a uma temperatura de 100°C; e

f) purgando gás nitrogênio no reservatório de reação para expelir o gás sulfeto de hidrogênio presente no mesmo, com isto resultando no mencionado composto A de uma olefina fosforosa de enxofre.

4. ADITIVO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a mencionada olefina apresenta um peso molecular de 200 a 10.000.

5. ADITIVO, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a mencionada olefina apresenta um peso molecular de 950 a 1.300.

6. ADITIVO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade da mencionada mistura do mencionado composto A e do mencionado composto B, que deve ser adicionada ao óleo cru para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, é de 1 ppm a 5.000 ppm, preferencialmente de 1 ppm a 300 ppm.

7. ADITIVO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade da mencionada mistura do mencionado composto A e do mencionado composto C, que deve ser adicionada ao óleo cru para a inibição da corrosão provocada pelo ácido naftênico em altas temperaturas, é de 1 ppm a 5.000 ppm, preferencialmente de 1 ppm a 300 ppm.

8. PROCESSO PARA A INIBIÇÃO DA CORROSÃO

PROVOCADA PELO ÁCIDO NAFTÊNICO E/OU A INIBIÇÃO DA CORROSÃO PROVOCADA PELO ENXOFRE em superfícies metálicas de quaisquer unidades de processamento de hidrocarbonetos, com as mencionadas unidades de processamento compreendendo colunas de destilação, removedores, bandejas, tubulações de bombeamento e equipamentos relacionados, utilizando a composição aditiva de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreender as etapas de:

a. aquecer o hidrocarboneto contendo ácido naftênico e/ou compostos de enxofre, para vaporizar uma porção do mencionado hidrocarboneto;

b. condensar uma porção dos vapores do hidrocarboneto passando através da mencionada unidade de processamento de hidrocarbonetos, para produzir um condensado destilado;

c. adicionar ao mencionado destilado, antes que o mencionado condensado destilado for retornado à mencionada unidade de processamento de hidrocarbonetos ou coletado como um produto, de 1 ppm a 5.000 ppm, preferencialmente de 1 ppm a 300 ppm, da mencionada composição aditiva, na qual a razão em peso do mencionado Composto A para o mencionado Composto B varia de 1:1 a 4:1 e a razão em peso do mencionado Composto A para o mencionado Composto C varia de 1:1 a 4:1.

d. permitir que o mencionado condensado destilado contendo a mencionada composição aditiva entre em contato com as mencionadas superfícies metálicas das mencionadas unidades de processamento de hidrocarbonetos, para formar um filme de proteção nas mencionadas superfícies com o que cada superfície se torna protegida contra corrosão; e

e. permitir que o mencionado condensado destilado retorne à mencionada unidade de processamento de hidrocarbonetos, ou que seja coletado como sendo o mencionado produto.