

P - 10.548.-

No. 64.947 - Case U.S.nº
147.566 (Pat. No. 23.227).

206701



206701

19 DIC 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PETROLITE CORPORATION, entidad norteamericana
establecida en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de
América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE IMPEDIR LA
CORROSION DE METALES ".-

Este invento se refiere a la inhibición de
la corrosión de metales y, particularmente, a una composi-
ción para su uso al impedir la corrosión de metales y espe-
cialmente hierros, acero y aleaciones ferrosas. Los inhibi-
dores de la corrosión empleados hasta ahora encuentran uti-
5 lidad especial el evitar la corrosión de tubos o equipos
que están en contacto con un medio corrosivo oleoso tal como,

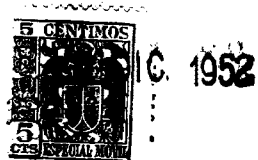


206701

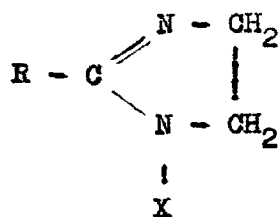
5 por ejemplo, en pozos de petróleo que producen aceite co-
rrosivo o mezclas de aceite y salmuera en refinerías y si-
milares. Nuestros inhibidores, sin embargo, pueden usarse
en otros sistemas o aplicaciones. Parecen poseer propie-
dades que comunican a los metales resistencia al ataque por
una variedad de agentes corrosivos, tales como salmueras,
ácidos inorgánicos débiles, ácidos orgánicos, CO₂, H₂S,
etc.

10 Los compuestos que hemos encontrado que son
eficaces para la finalidad descrita en lo que antecede per-
tenecen a la clase general de amidinas cíclicas, y en par-
ticular son imidazolinas sustituidas, en las cuales la mo-
lécula de imidazolina contiene por lo menos un grupo de hi-
drocarburo alifático o cicloalifático que contiene desde
15 8 a 32 átomos de carbono. Las imidazolinas cíclicas en las
cuales el átomo de carbono 2 está sustituido por un grupo
de hidrocarburo alifático de cadena larga son particular-
mente fáciles de preparar y son muy eficaces para el pre-
sente uso. Sin embargo, se ha comprobado que resultan com-
20 puestos igualmente eficaces, si no algo más eficaces en al-
gunos casos, cuando el grupo de hidrocarburo alifático ocu-
rre como sustituyente de uno de los átomos de nitrógeno, o
de un radical orgánico relativamente pequeño unido a uno
de los átomos de nitrógeno.

25 Una clase importante de los reactivos aquí
considerados como protectores contra la corrosión puede
representarse por la siguiente fórmula general:



206701

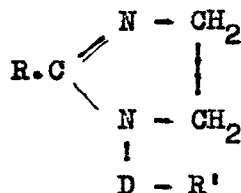


donde R o X, o ambos, contienen o consisten en un radical alifático o cicloalifático que contiene de 8 a 32 átomos de carbono.

10

En la clasificación más general de reactivos acecuados para nuestro procedimiento, el símbolo X puede incluir otro anillo de imidazolina, como luego se describe con más detalle. Representados en la forma más general, los compuestos considerados para su uso en esta Memoria pueden mostrarse por la fórmula siguiente:

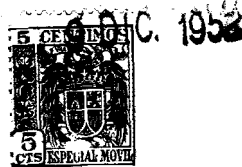
15



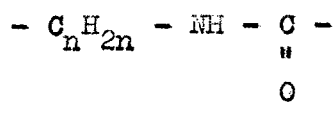
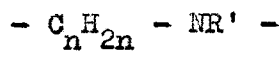
20

donde al menos uno de los grupos R y R' es un grupo hidrocarburo alifático o cicloalifático que contiene de 8 a 32 átomos de carbono y, de otro modo, puede ser hidrógeno o un radical de hidrocarburo; y D es un radical orgánico divalente. En los reactivos más comunes, D será un radical orgánico relativamente pequeño, tal como en los siguientes ejemplos del grupo D - R'

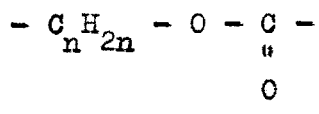
25



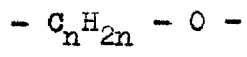
206701



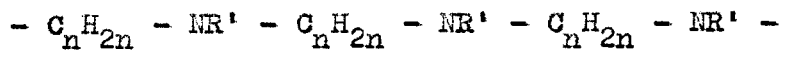
5



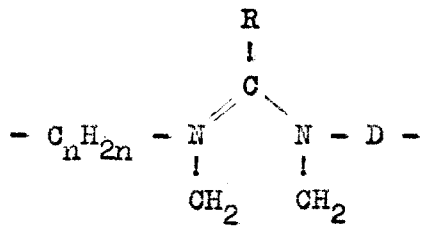
10



15



20



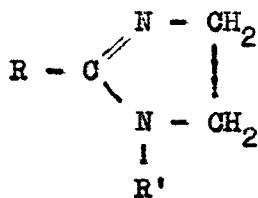
Donde n es el número 1 a 6 y R' es hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático o cicloalifático.

25

En el caso más sencillo, el grupo R' puede estar directamente unido al átomo 1 de nitrógeno del anillo como sigue:



206701



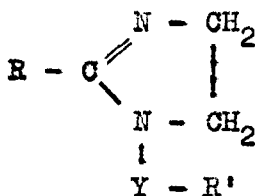
5

Hemos descubierto que resultan reactivos protectores contra la corrosión particularmente notables, cuando el compuesto de imidazolina contiene grupos de nitrógeno básico además de los inherentemente presentes en el anillo de imidazolina. En general, los compuestos de este tipo que son eficaces son aquellos en los cuales el grupo de nitrógeno básico está contenido en el radical D de la citada fórmula.

10

15

En este caso los productos pueden ser representados por la fórmula



20

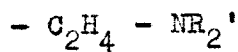
25

donde R y R' son hidrógeno o un radical de hidrocarburo, y en la cual al menos uno de los grupos R y R' es un grupo de hidrocarburo alifático o cicloalifático que contiene de 8 a 32 átomos de carbono; e Y es un radical orgánico divalente que contiene grupos amino. El grupo R' puede ser, y usualmente es, un sustituyente de nitrógeno amínico. Ejemplos de radicales orgánicos que pueden representar Y - R'

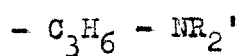
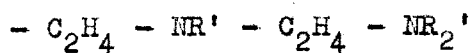


206701

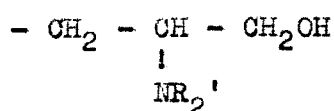
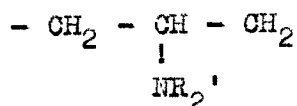
son:



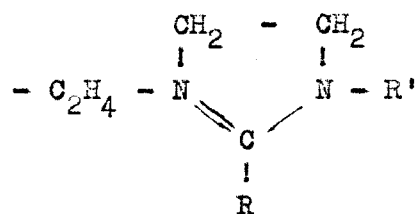
5



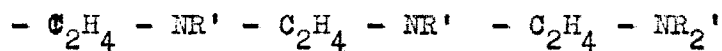
10



15



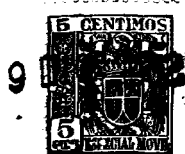
20



25

donde R' y R tienen su significación anterior.

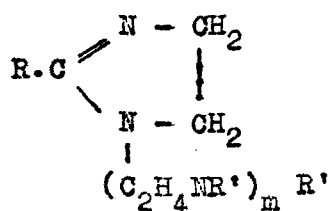
De esta clase de reactivos en la cual un grupo amino ocurre como parte del sustituyente del nitrógeno 1, los que se derivan al menos teóricamente, de las poli-



206701

aminas de polietileno, parecen ser particularmente eficaces como inhibidores de la corrosión y son tan notables como para constituir un invento dentro de un invento. Estos tienen la fórmula general:

5



10

donde R y R' tienen sus anteriores significados, y m es un pequeño número, usualmente menor que 6.

15

La preparación de una imidazolina sustituida en la posición 2 por un radical de hidrocarburo alifático se describe ampliamente en la bibliografía y se lleva fácilmente a cabo por reacción entre un ácido monocarboxílico y una diamina, o poliamina, que contenga al menos un grupo amino primario, y al menos un grupo amino secundario, u otro grupo amino primario separado del primero por dos átomos de carbono. Ejemplos de poliaminas adecuadas que pueden emplearse para esta síntesis convencional de la imidazolina incluyen etilendiamina, dietilentriamina, triilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,2-diaminopropano, N-etilendiamina, N,N-dibutildietilentriamina, 1,2-diaminobutano, hidroxietilendiamina, dipropilendiamina y similares. Para detalles de la preparación de estos reactivos véanse las siguientes patentes norteamericanas números 1.999.989, del 30 de Abril de 1.935, de Max Bockmuhl y otros; No.

25

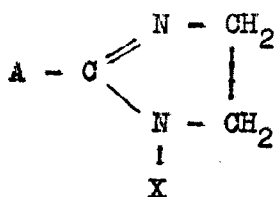


DIC. 1954

206701

2.155.877, del 25 de Abril de 1.939, de Edmund Waldmann y otros; y No. 2.155.878, del 25 de Abril de 1.939 de Edmund Waldmann y otros. Véase también Chem. Rev. 32, 47 (43).

5 Cuando un ácido carboxílico alifático o cicloalifático que contiene 9 o más átomos de carbono se emplea en la síntesis arriba descrita, la imidazolina resultante contendrá un sustituyente 2 que consiste en un radical de hidrocarburo alifático que contiene 8 o más átomos de carbono. Por consiguiente, pueden hacerse reactivos inhibidores de la corrosión adecuados directamente por reacción de ácidos tales como el oleico, el linoléico, el linolénico, el erúico, ácidos grasos del talloil, ácidos naf-ténicos, ácido nonoico, y similares, con aminas convenientes tales como las arriba enumeradas. Cuando esta condensación se lleva a cabo a una temperatura de 250° C. o mayor, 15 entre proporciones molares iguales de ácido monocarboxílico y poliamina, se desarrollan dos moles de agua y la imidazolina deseada se forma con rendimiento casi cuantitativo. Tales reactivos adecuados pueden representarse por la 20 fórmula siguiente:



donde X pueden ser radicales aminoetilénicos, radicales hidroxietilaminicos, radicales aminoalcohólicos, radicales



1958

206701

alcoholenoalcoahílicos, radicales de hidrocarburo hidro-
genado, radicales de hidrocarburos cicloalifáticos o alifá-
ticos u otro grupo de imidazolina; y donde A es un radical
de hidrocarburo alifático o cicloalifático que tiene de 8
5 a 32 átomos de carbono. En las fórmulas anteriores para
imidazolinas debe señalarse que cuando X es un átomo de hi-
drógeno, los átomos de nitrógeno resultan equivalentes, en
cuando se refiere a la reacción, y no pueden distinguirse
entre sí. Se supone que esto resulta, por razones teóri-
cas, de la movilidad del protón del hidrógeno, y su facili-
10 dad de transferencia de un átomo de nitrógeno al otro. Sin
embargo, cuando X es un sustituyente orgánico distinto del
hidrógeno, los átomos de nitrógeno no son ya equivalentes.
Para la finalidad de la presente solicitud, el átomo de ni-
15 trógeno al cual está unido el radical X se denominará el
átomo de nitrógeno 1 del anillo de la imidazolina. Esto
está en conformidad con los convenios químicos usuales al
numerar las posiciones del anillo heterocíclico.

Como se ha mencionado antes, hemos descu-
20 bierto que pueden obtenerse reactivos protectores contra
la corrosión igualmente adecuados introduciendo en el com-
puesto de imidazolina un grupo de hidrocarburo alifático de
tamaño adecuado como parte del sustituyente unido al átomo
de nitrógeno 1 del anillo de la imidazolina. Cuando el gru-
25 po de hidrocarburo alifático ocurre en esta posición, es in-
necesario que el sustituyente del átomo de carbono 2 con-
tenga 8 o más átomos de carbono. Puede ser, de hecho, solo
un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, grupo etilo, gru-

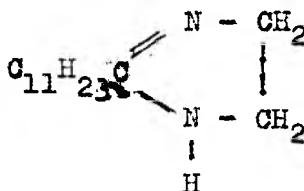


206701

po fenilo, u otrogrupo de hidrocarburo relativamente pequeño, aunque no queda restringido a tales grupos pequeños. La preparación de compuestos de imidazolina en los cuales el radical de hidrocarburo de mayor peso molecular ocurre como parte del sustituyente del átomo de nitrógeno, se hace también fácilmente por métodos análogos a los ya descritos. En este caso, sin embargo, son posibles varias procedimientos alternativos. Por ejemplo, se puede preparar 2-metil-1-(octadecilaminoetil)-imidazolina por reacción de octadecil aminoetiletilendiamina con ácido acético a una temperatura de 250 a 300° C. hasta que se desarrollen dos moles de agua por cada mol de ácido acético empleado. El mismo reactivo puede resultar por la preparación de 2-metil, 1-aminoetil imidazolina seguida por la alcoholación con bromuro de octadecilo y separación de los productos de alcoholación resultantes para aislar el producto deseado. Para la preparación de imidazolinas 1,2-sustituidas, véase King & McMillan, J.A.C.S., 68, 1774 (1.946); Kyrides y otro, J. Organic Chem. 12, 577 (1947).

Ejemplos de imidazolinas sustituidas adecuadas en las cuales el grupo alifático o cicloalifático que contiene de 8 a 32 átomos de carbono es un sustituyente en posición 2, son como sigue:

(1)



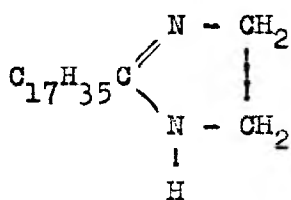
2-undecilimidazolina.



1952

206701

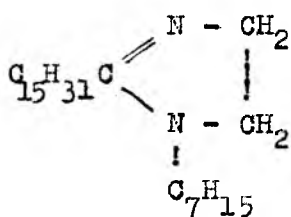
(2)



2-heptadecilimidazolina.

5

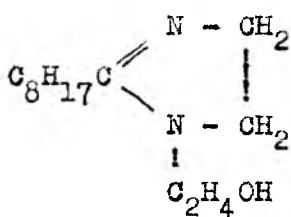
(3)



2-pentadecil, 1-heptilimidazolina.

10

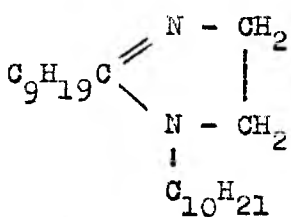
(4)



2-octil, 1-hidroxietilimidazolina.

15

(5)

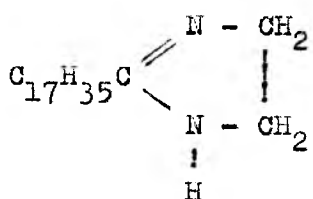


2-nonil, 1-decilimidazolina.

20

25

(6)

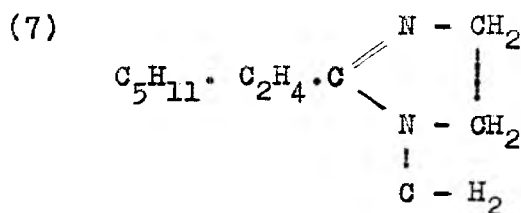


2-oleilimidazolina.



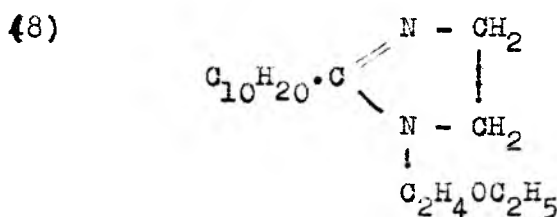
195

206701



5

2-ciclohexiletíl, 1-metilimidazolína.

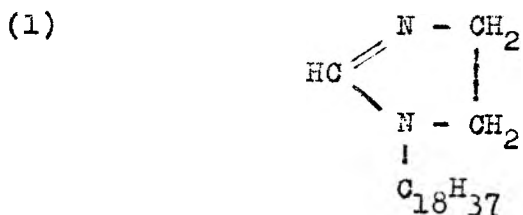


10

2-abietíl, 1-etiloxietilimidazolína.

Imidazolinas, sustituidas adecuadas en las cuales el grupo alifático o cicloalifático que contiene de 8 a 32 átomos de carbono es el sustituyente en posición 1 o es una parte de este sustituyente, pueden ser, por ejemplo, las siguientes:

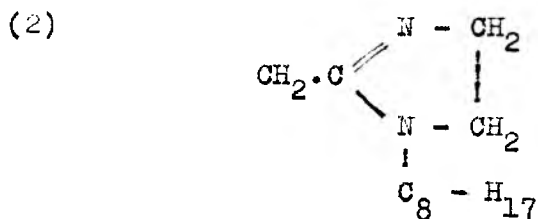
15



20

25

1-octadecilimidazolína.

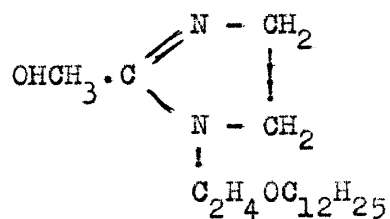


2-metil, 1-octilimidazolína.



206701

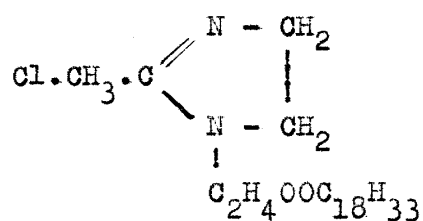
(3)



5

1-dodeciloximetil, 2-hidroximetilimidazolina.

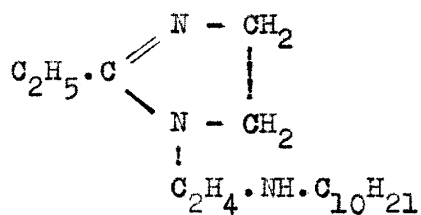
(4)



10

1-oleoloxietil, 2-clorometilimidazolina.

(5)

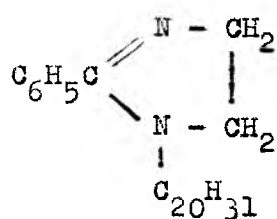


15

1-N-decilaminoetil, 2-etilimidazolina.

20

(6)



25

1-abietil, 2-fenilimidazolina.

Hemos señalado arriba que las imidazolininas

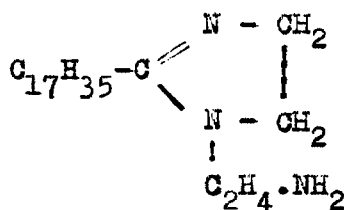


1952

206701

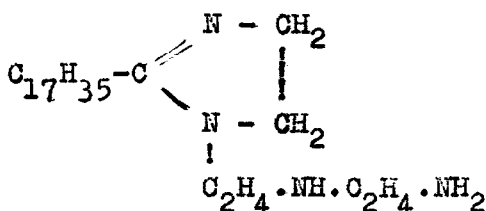
que contienen grupos de nitrógeno básico, además de los que ocurren en el anillo de la imidazolina, son inhibidores de la corrosión particularmente eficaces. Tales productos se preparan fácilmente a partir de las poliaminas polietilénicas comercialmente disponibles, o a partir de las poliaminas en las cuales hay tres o más grupos amino y en las cuales hay por lo menos un grupo amino primario separado por dos átomos de carbono de un grupo amino secundario o grupo amino primario. Ejemplos de compuestos preferidos adecuados de este tipo son los siguientes:

(1)



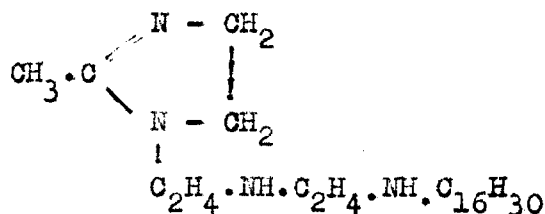
2-heptadecil, 1-aminoetilimidazolina.

(2)



2-heptadecil, 1-dietilendiaminoimidazolina.

(3)

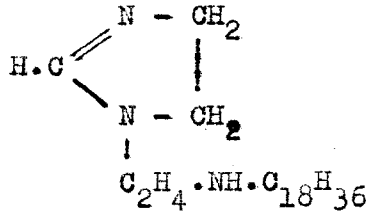


2-metil, 1-hexadecilaminoetilaminoetilimidazolina.



2 96701

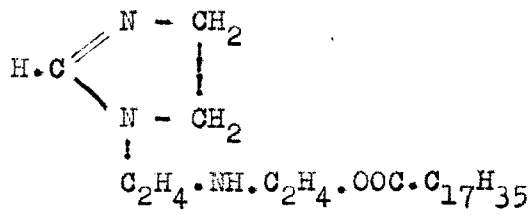
(4)



5

1-dodecilaminopropilimidazolina

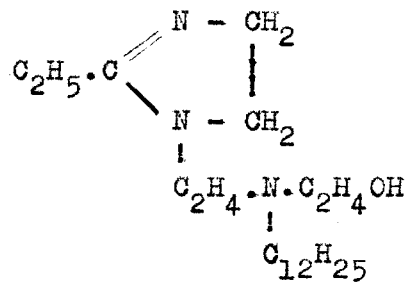
(5)



10

1-estearoiloxietilaminoetilimidazolina.

(6)

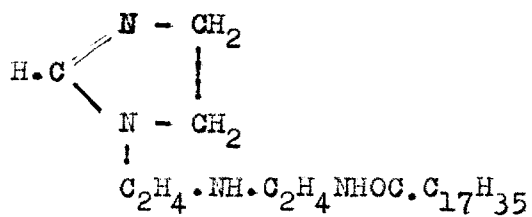


15

20

2-etil, 1-(N,N dodecil, hidroxietil) aminoetilimidazolina.

(7)



25

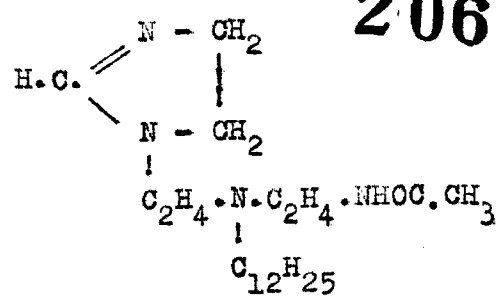
1-estearamidoetilaminoetilimidazolina.

9 D



206701

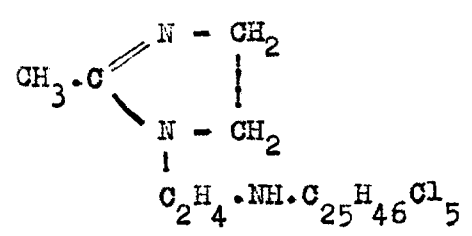
(8)



5

1-(N-dodecil)-acetamidoetilaminoetilimidazolina}

(9)



10

Producto de alcoholación de cloroparafina de 1-aminoetil, 2-metilimidazolina.

15

Aún cuando hemos mostrado en lo que antecede la composición de varios inhibidores eficaces que son imidazolinas que contienen al menos un radical hidrocarburo alifático o cicloalifático que tiene de 8 a 32 átomos de carbono, queremos señalar que, en general, los reactivos más eficaces y los que tienen las características de solubilidad más deseables son aquellos en los cuales el grupo alifático o cicloalifático contiene de 10 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos preferidos son el decilo, el oleilo, el abietilo, el estearilo, y similares.

20

25

Los productos protectores contra la corrosión del presente invento, como quiera que contienen un anillo de imidazolina, pueden en general, alcoholarse para

9 DIC

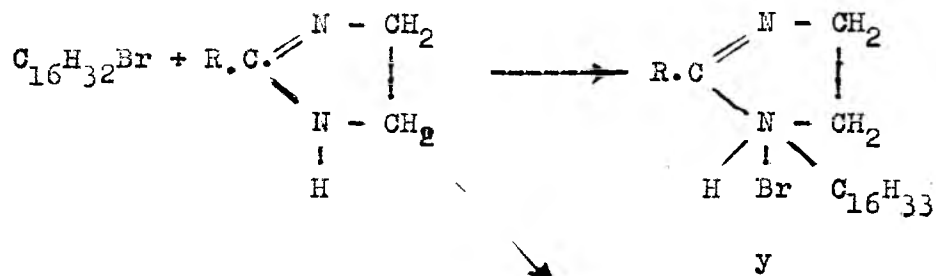


206701

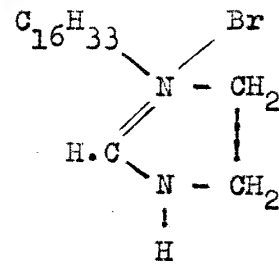
formar una imidazolina 1-alcohol-sustituída o una sal de amonio cuaternario, en que el grupo alcoholo está unido a uno o a los dos átomos de nitrógeno 1 y 3. Por ejemplo, usando bromuro de cetilo como agente típico de alcoholación, pueden llevarse a cabo las reacciones siguientes:

5

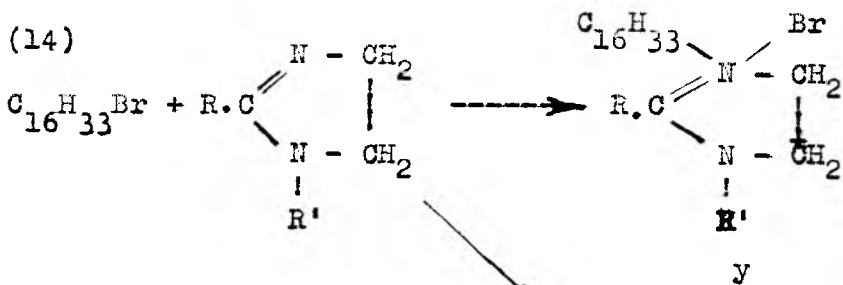
10



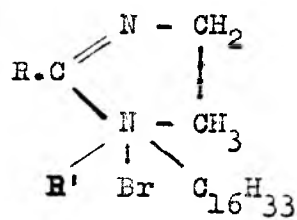
15



20



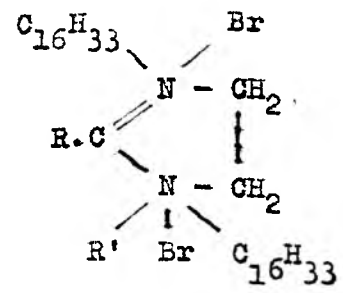
25





206701

y



5

10

En lugar del bromuro de acetilo usado en los ejemplos anteriores, se pueden usar otros agentes de alcoholación tales como bromuro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de etilo, éster dicloroetilo, cloroparafina, etc. para obtener derivados igualmente adecuados de imidazolininas que pueden emplearse en el presente procedimiento.

15

Para detalles de preparación de diversas sales de imidazolínio, tales como arriba se han mencionado, véase, por ejemplo, Shepard and Shonle, J.A.C.S., 69, 2269 (1.947).

20

Aún cuando hemos descrito los inhibidores de la corrosión de nuestro procedimiento como imidazolininas, en muchos casos podemos emplear estos compuestos en la forma de sus sales, con ácidos orgánicos o inorgánicos. Por ser bases relativamente enérgicas, las imidazolininas forman fácilmente tales sales, y cuando el reactivo contiene grupos básicos además de los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolína, pueden formar di- o polisales. Ejemplos de ácidos que pueden usarse para formar tales sales son ácido clorhídrico, sulfúrico, acético, oxálico, maléico, oléico,

25

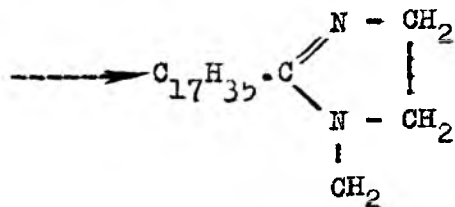
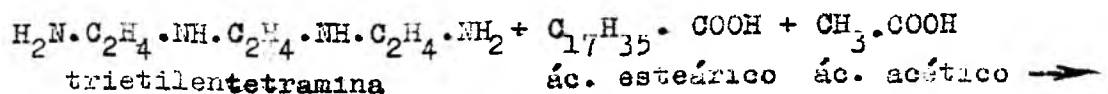


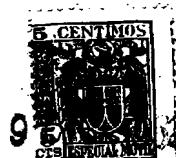
206701

abiético, fosfórico, ácido sulfónico del petróleo, nafténico, resina, ácido fenilacético, benzoico, y similares.

Las sales de las imidazolininas, tales como las arriba descritas, parecen ser tan eficaces como las bases libres. Probablemente, en las soluciones diluídas en que se emplean como inhibidores de corrosión, las sales se hidrolizan o descomponen de otro modo en cierta medida, y alcanzan un equilibrio con los ácidos y otros constituyentes del agente corrosivo.

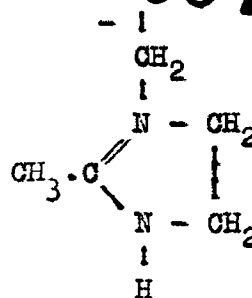
Aún cuando hemos descrito nuestros inhibidores de la corrosión como imidazolininas y hemos ilustrado a estos compuestos en lo que antecede como compuestos de imidazolinina único, debe señalarse que en algunos casos pueden emplearse compuestos reactivos que contengan dos o más anillos heterocíclicos, tales como dos anillos de imidazolinina. Por ejemplo, si uno hace reaccionar un mol de trietilen-tetramina con un mol de ácido esteárico para formar una heptadecilimidazolinina sustituida, y luego se hace reaccionar a ésta todavía con otro mol de un ácido carboxílico a una temperatura adecuadamente elevada, se obtiene una diimidazolinina.



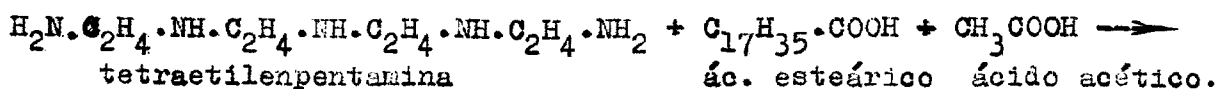


206701

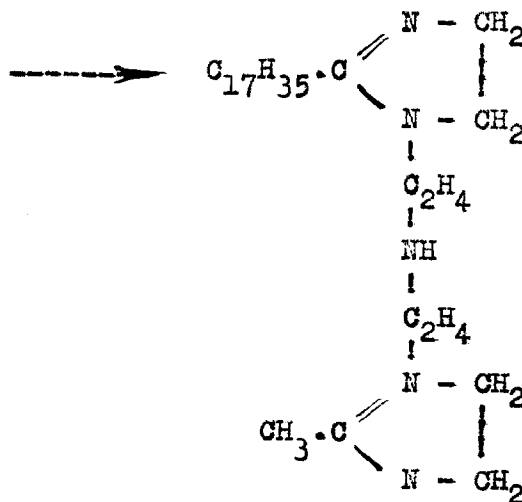
5



Análogamente,



15



20

Tales imidazolininas están destinadas a ser incluidas cuando se haga referencia a imidazolininas sustituidas, en la descripción o en las reivindicaciones.

25

Pueden prepararse muchos derivados simples evidentes de los inhibidores de corrosión aquí descritos, que son también eficaces. Por ejemplo, hemos definido los grupos R y R' de las fórmulas estructurales que anteceden



2 6701

5 como miembros de la clase consistente en hidrógeno, grupos hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos. En realidad, el uso de grupos de hidrocarburo halogenado parecen dar reactivos igualmente eficaces, y los grupos de clorohidrocarburo, particularmente, se introducen fácilmente durante la síntesis. Como quiera que los átomos de cloro en estos grupos son relativamente no reactivos y dan productos con solubilidades similares al derivado hidrocarburo, no difieren mucho en su conducta del derivado hidrocarburo correspondiente.

10 Las imidazolinas que contienen un radical de hidrocarburo de peso molecular relativamente alto y sustituidas en las posiciones 4 y/o 5 del anillo, son también inhibidoras eficaces, pero no se preparan con tanta facilidad a partir de los reactivos comercialmente disponibles en la actualidad.

15 El método de realizar nuestro procedimiento es relativamente simple en principio. El reactivo protector contra la corrosión se disuelve en el agente corrosivo líquido en pequeñas cantidades y así se mantiene en contacto con la superficie metálica a proteger. Alternativamente, el inhibidor de la corrosión puede aplicarse primero a la superficie metálica, ya sea como tal, ya como solución en algún vehículo líquido o en pasta. La aplicación continua, como en la solución corrosiva, es el método preferido, no obstante.

25 El presente procedimiento encuentra utilidad particular en la protección de equipos metálicos de pozos de



C. 1952

206701

petróleo y de gas, especialmente los que contienen o producen un constituyente ácido tal como H_2S , CO_2 , ácidos orgánicos y similares. Para la protección de tales pozos, el reactivo, sin diluir, o disuelto en un disolvente adecuado, se lleva hacia abajo a través del anillo del pozo entre el revestimiento y el tubo de producción donde se mezcla con el fluido del pozo y es enviado a bomba o hecho fluir en el pozo con estos fluidos, poniéndose así en contacto con la pared interior del revestimiento, la pared exterior y la interior del tubo, y la superficie interior de todos los herrajes, conexiones y tuberías de la cabeza del pozo por los que pasa el líquido corrosivo.

Cuando la composición inhibidora es un líquido, se alimenta convencionalmente al anillo del pozo por medio de una bomba de inyección de productos químicos accionada por motor, o puede ser vertida periódicamente (por ejemplo, una vez cada uno o dos días) al anillo por medio de un dispositivo apropiado. Cuando el inhibidor es un sólido puede dejarse caer en el pozo como terrón o barra sólida, puede insuflarse como polvo con gas o puede hacerse pasar con una pequeña corriente de los fluidos del pozo u otro líquido. Cuando hay presión de gas sobre el revestimiento, es necesario, por supuesto, emplear cualquiera de estos métodos de tratamiento a través de una cámara equilibradora de la presión equipada para permitir la introducción de reactivo dentro de la cámara, la igualación de la presión entre la cámara y el revestimiento, y el desplazamiento de reactivo desde la cámara al revestimiento



206701

del pozo.

Ocasionalmente, los pozos de petróleo y de gas están terminados de tal manera que no hay abertura entre el anillo y la parte inferior del tubo o bomba. Esto resulta, por ejemplo, cuando el tubo está rodeando en algún punto, por medio de una empaquetadura retenida por el revestimiento o formación terrestre por debajo del revestimiento. En tales pozos, el reactivo puede ser introducido en el tubo a través de un recipiente igualador de la presión, después de detener el flujo de flúidos. Después de tratado de este modo, el pozo debe dejarse cerrado durante un período de tiempo suficiente para permitir que el reactivo caiga en el fondo del pozo.

Para la inyección dentro del anillo del pozo, el inhibidor de la corrosión se emplea usualmente como solución en un disolvente adecuado, tal como aceite mineral, metiletil cetona, xilol, queroseno, o incluso agua. La selección del disolvente dependerá mucho del reactivo exacto que se está usando y de sus características de solubilidad. Es deseable también, generalmente, emplear un disolvente que dé una solución de bajo punto de congelación, de modo que se evite la necesidad de calentar la solución y el equipo de inyección durante su empleo en invierno.

Para tratar pozos con tubo relleno, el uso de "bastones" o tacos sólidos de inhibidor es especialmente conveniente. Estos pueden prepararse mezclando el inhibidor con una cera mineral, asfalto o resina, en una proporción suficiente para dar un sólido moderadamente duro



206701

duro y de elevado punto de fusión que pueda manejarse y alimentarse al pozo de modo conveniente.

5 La cantidad de agente protector contra la corrosión requerida en nuestro procedimiento varía con el caracter corrosivo del sistema, pero cuando se lleva a cabo un procedimiento de tratamiento continuo o semi-continuo como arriba se ha descrito, la adición de reactivo en la proporción de 1 parte por 1.000 a 1 parte por 20.000, o más partes, de fluido corrosivo, dará en general protección.

10 Como ejemplo de procedimiento de tratamiento y sus resultados, se presenta el siguiente historial real de tratamiento.

15 Se hizo el tratamiento de un pozo de petróleo del Oeste de Tejas que producía 15 bbls. de petróleo y 1 bbl. de salmuera por día. La salmuera contenía 2,75% de cloruros como NaCl y 275 p.p.m. de sulfuro de hidrógeno. Una solución de 2-heptadecil-imidazolina en nafta aromática se envió a bomba continuamente hacia abajo del anillo del pozo en proporción tal que una parte de imidazolina se introdujo por 8.000 partes de petróleo producido. Mientras

20 se trataba así el pozo, se mantuvieron placas de acero pesadas, de ensayo, expuestas a los fluidos del pozo en el tubo y se sacaron periódicamente (cada dos semanas) se limpiaron y se volvieron a pesar para determinar la rapidez de la corrosión. La rapidez inicial de la corrosión en este pozo antes de que comenzada el tratamiento fué de 0,40 mm. por año. Mientras se hizo el tratamiento como arriba se ha descrito, la rapidez de la corrosión resulto ser de

25 0,0125 mm. por año. La proporción de inyección de la imi-



952

206701

5 dazolina se redujo entonces a 1 parte por 20.000 partes de
petróleo, y la rapidez de la corrosión resultó ser de
0,0225 mm. por año. La relación de inhibidor se aumentó en-
tonces a 1 parte en 40.000 partes de petróleo y la rapidez
de la corrosión subió a 0.075 mm. por año. Finalmente, se
interrumpió la inyección del producto químico. Resultó
que después de 30 días la rapidez de la corrosión había su-
bido a 0,325 mm. por año y después de 60 días estaba de nue-
vo en su proporción original, según se determinó antes del
tratamiento.

10 Un ensayo similar al anterior se realizó en
un pozo parejo al usado en el ensayo anterior. Este pozo
producía 12 bbls. de petróleo y 2 bbls. de salmuera por día.
La salmuera tenía la misma composición que la antes citada.
15 El pozo se trató vertiendo hacia abajo del recubrimiento,
una vez por día una solución de oleato de 1-dodecil-1,2-
-metilimidazolina en nafta. La cantidad de solución usada
fue tal que diera una concentración media de 1 parte de 1-
dodecil-1,2-metilimidazolina por 6.000 partes de petróleo
20 producido. La rapidez de corrosión de trozos de acero ex-
puestos en la cabeza del pozo se redujo desde un valor de
control de 0,375 mm. por año a 0,0375 mm. por año.

25 La acción protectora de los reactivos que
aquí se han descrito parece mantenerse durante un tiempo
apreciable después de que cesa el tratamiento, pero even-
tualmente se pierde a menos que se haga otra aplicación.

Para la protección de pozos de gas y pozos
de condensado de gas, la cantidad de inhibidor de la corro-



19 DIC 6

206701

5
10
15
20
25

si3n requerida estar3 usualmente dentro de la gama de 0,25 Kgs. a 1,5 Kgs. por 27.000 m³ de gas producido, dependiendo de las cantidades y composici3n de los agentes corrosivos en el gas y la cantidad de hidrocarburo l3quido y agua producidos. Sin embargo, en ning3n caso la cantidad de inhibidor requerida parece estar relacionada estequi3mtricamente con la cantidad de 3cidos producidos por un pozo, ya que la protecci3n se obtiene con mucha menos imidazolina que la que se requerir3a usualmente para la neutralizaci3n de los 3cidos producidos.

Recapitulando, hemos encontrado que la corrosi3n de metales, y particularmente de metales ferrosos, puede evitarse por la aplicaci3n a los mismos de una imidazolina sustituida en la cual un sustituyente en una o las dos posiciones 1 3 2, del anillo, contiene un grupo hidrocarburo alif3tico o cicloalif3tico que tiene de 8 a 32 3tomos de carbono. De esta amplia especie de inhibidores de la corrosi3n hay varias subclases que pueden emplearse eficazmente en nuestro proceso. Tales subclases son:

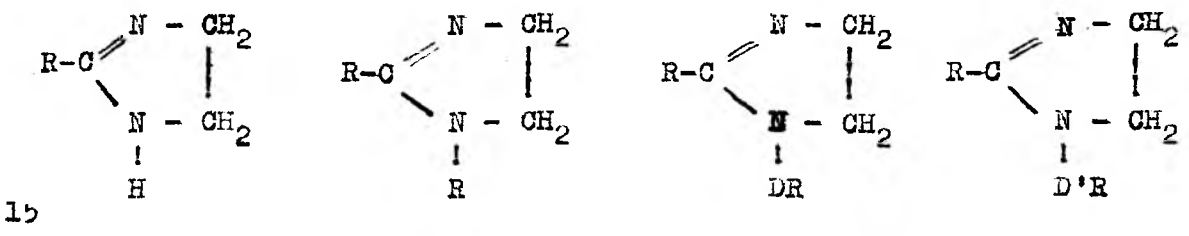
- 1) aquellas en las cuales el sustituyente en la posici3n 1 contiene un grupo amino,
 - 2) aquellas en las cuales el sustituyente en la posici3n 1 est3 libre de grupos amino,
 - 3) aquellas en las cuales los carbonos del anillo en las posiciones 4 y/o 5 est3n sustituidos, etc.
- El procedimiento de inhibir la corrosi3n empleando la primera de estas subclases forma el objeto de otra solicitud de Patente norteamericana.

9 DIC 1951
 206701
 5 CENTIMOS

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, conocida ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud, de Patente de Introducción, son los siguientes:

12.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida seleccionada de la clase consistente en:



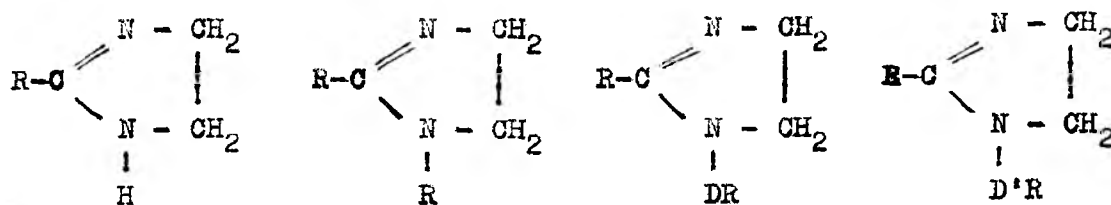
20 donde D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O, y N; D' representa un radical orgánico divalente, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N y que contiene al menos un grupo amino; y R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifático y cicloalifático;



206701

con la condición de que al menos una vez R tiene de 8 a 32 átomos de carbono.

2º.- Un procedimiento para impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida seleccionada de la clase consistente en:



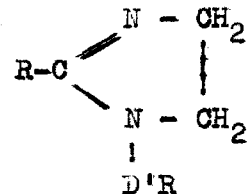
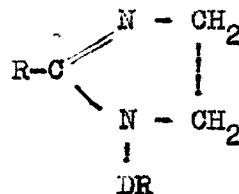
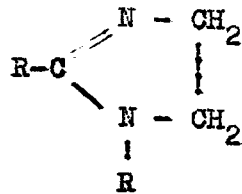
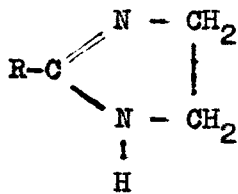
en la cual D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; D' representa un radical orgánico divalente, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N y que contiene por lo menos un grupo amino; y R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R contiene de 8 a 32 átomos de carbono.

3º.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a tales metales una imidazolina sustituida seleccionada de la clase consistente en:

9 DIC.

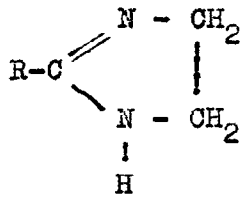


206701



10 en la cual D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, N, O y H; D' representa un radical orgánico divalente, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N y que contiene por lo menos un grupo amino; y R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos y vez R contiene 10 a 20 átomos de carbono.

15 42.- Un procedimiento para impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida de la fórmula siguiente:



25 en la cual R es un miembro de la clase que consiste en radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos, que



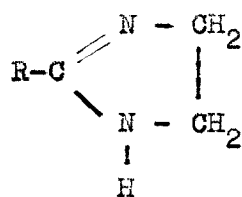
9 D

206701

contienen de 10 a 20 átomos de carbono.

5º.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida de la fórmula siguiente:

5



10

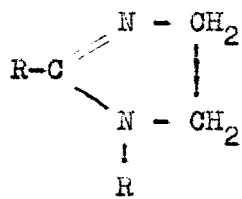
en la cual R es un radical de hidrocarburo alifático que contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

6º.- Un procedimiento para impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales 2-heptadecenilimidazolina.

15

7º.- Un procedimiento para impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida de la fórmula siguiente:

20



25

donde R es un miembro de la clase que consiste en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifático o cicloalifático; con



la condición de que al menos una vez R contiene 10 a 20 átomos de carbono.

5 82.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida de la fórmula siguiente:



15 donde R es un miembro de la clase que consiste en hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R es un radical alifático que contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

20 92.- Un procedimiento para impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales 1-undecil, 2-metil imidazolina.

25 102.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende las operaciones de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida de la fórmula

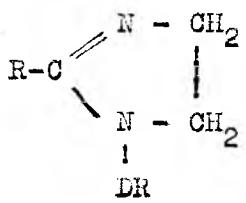




29 DIC. 1952
206701

en la cual D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; y R es un miembro de la clase que consiste en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

11.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales ferrosos, que comprende la operación de aplicar a dichos metales una imidazolina sustituida de la fórmula:

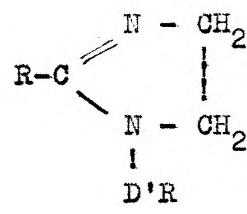
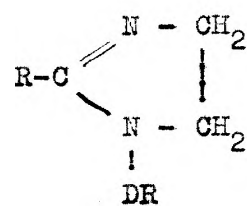
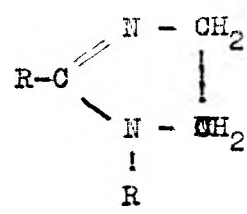
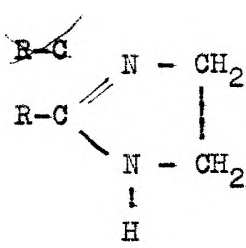


en la cual D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; y R es un radical de hidrocarburo alifático que tiene de 10 a 20 átomos de carbono.

12.- Un procedimiento de impedir la corrosión de equipos de pozos de petróleo y gas, que comprende la operación de inyectar en el pozo una imidazolina sustituida seleccionada de la clase de:

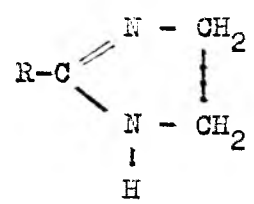


19 D
206701



10 en la cual D representa un radical orgánico divalente no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; D' representa un radical orgánico divalente que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo
15 consistente en C, H, O, y N, y que contiene por lo menos un grupo amino; y R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R contiene de 8 a 32 átomos de carbono.

20 13º.- Un procedimiento para impedir la corrosión de equipos de pozos de petróleo y de gas, que comprende la operación de inyectar dentro del pozo una imidazolina sustituida de la fórmula siguiente:

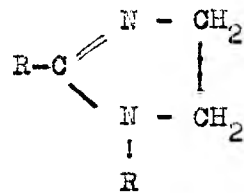


en la cual R es un miembro de la clase que consiste en radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos que contienen de 10 a 20 átomos de carbono.



9 DE 1952
206701

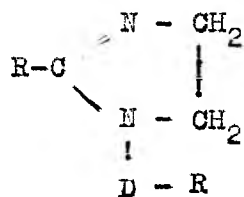
142.- Un procedimiento para impedir la corrosión de equipos de pozos de petróleo y de gas, que comprende la operación de inyectar en el pozo una imidazolina sustituida de la fórmula siguiente:



donde R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifático y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R contiene 10 a 20 átomos de carbono.

15

152.- Un procedimiento para impedir la corrosión de equipos de pozos de petróleo y gas, que comprende la operación de inyectar en el pozo una imidazolina sustituida de la fórmula:



donde D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; y R es un



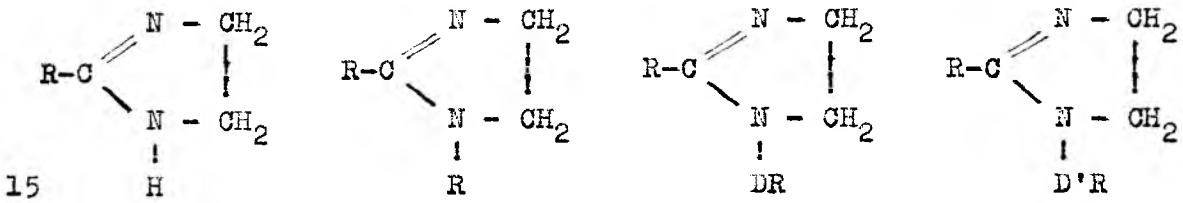
9 D 15

206701

miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R contiene 10 a 20 átomos de carbono.

5

16º.- Un procedimiento de impedir la corrosión de equipos de pozos de petróleo y de gas, que comprende la operación de inyectar en el pozo una sal de ácido carboxílico y de una imidazolina sustituida seleccionada de la clase de:



20

en la cual D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; D' representa un radical orgánico divalente, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N, y que contiene por lo menos un grupo amino; y R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos, con la condición de que al menos una vez R contiene de 8 a 32 átomos de carbono.

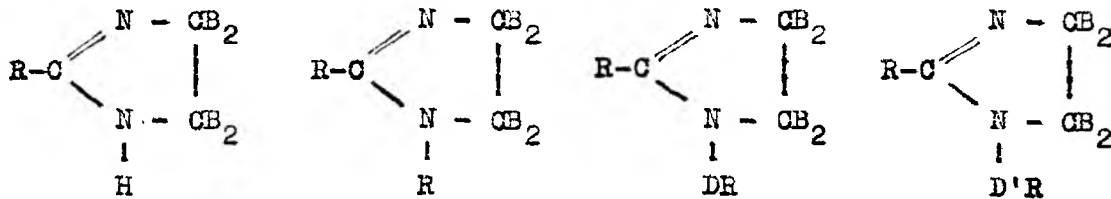
25

17º.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales, que comprende la operación de aplicar



206701

a dichos metales una imidazolina sustituida seleccionada de la clase consistente en:



15 en la cual D representa un radical orgánico divalente, no amino, que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N; D' representa un radical orgánico divalente que contiene menos de 25 átomos de carbono, compuesto de elementos del grupo consistente en C, H, O y N, y que contiene al menos un grupo amino; R es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales de hidrocarburo alifáticos y cicloalifáticos; con la condición de que al menos una vez R contiene
20 de 8 a 32 átomos de carbono; y B es un miembro de la clase consistente en hidrógeno y radicales alcohólicos que tienen no más de dos átomos de carbono, con la condición de que al menos tres ocurrencias de B son hidrógeno.

25 182.- Un procedimiento de impedir la corrosión de metales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



9 DIC

206701

La anterior Memoria consta de treinta y seis hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

9 DIC. 1952

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzabur
Por Poderes.