

20 ABR 1961

P- 20.630

Case 907



264044

20 ABR 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 17 de Enero de 1961, con el nº 264.044

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE REDUCIR LA CORROSION DE METAL EN CONTACTO CON UN HIDROCARBURO Y UN CORROYENTE ACIDO"

---

Este invento se refiere a un nuevo método de inhibir la corrosión de superficies metálicas.

Para el manejo de diversos materiales orgánicos particularmente hidrocarburos, es necesario, a menudo, transportar, almacenar y/o emplear dichos materiales en recipientes metálicos como, por ejemplo, tuberías de conducción, bidones y tanques de acero, hierro, cobre, aleación del Almirantazgo, cinc, estaño u otros metales. Como estos materiales orgánicos contienen frecuentemente cantidades variables de agentes corrosivos, ácidos, incluyendo, por ejemplo, clo-

264 044



ruro de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, tiene lugar la corrosión interna en presencia de agua que se halla presente también frecuentemente. Dicha corrosión se presenta, por ejemplo, al manejar la gasolina, nafta, queroseno, fuel-oil, aceite lubricante, aceite residual y petróleo crudo, así como con otros aceites, incluyendo los aceites lubricantes de ferrocarril, aceites de aviación, aceites de máquinas, aceites aislantes, aceites para cortar metales, aceites solubles, aceites de laminado y otras operaciones para dar forma, como el perforado, cortado y moldeado. Estos aceites pueden ser de origen mineral, animal o vegetal. Los problemas de corrosión tienen lugar, asimismo, en el manejo de diversas composiciones lubricantes y de recubrimiento, como las grasas, tanto sintéticas como derivadas del petróleo, ceras, aceites de uso doméstico, pinturas, lacas y análogos.

El presente invento emplea un tipo de nuevos inhibidores que son de utilidad especial en condiciones anaerobias, esto es, en atmósferas esencialmente libres de oxígeno. Tienen lugar condiciones anaerobias en el tratamiento de hidrocarburos, por ejemplo, en la calefacción, tratamiento o fraccionamiento de hidrocarburos a temperatura elevada y presión superior a la atmosférica. Dichas condiciones anaerobias existen, por ejemplo, en una columna de estabilización utilizada para eliminar los componentes más ligeros de los productos de reacción de una operación de reformación. En la operación de reformación, una gasolina o nafta se pone en contacto con un catalizador de reformación a una temperatura desde 427 a unos 510° C, en presencia de hidrógeno. La carga del proceso de reformación puede ser una

284044



gasolina con un intervalo completo de puntos de ebullición o una fracción seleccionada de la misma, designada como nafta, y que tiene un punto de ebullición inicial en el intervalo de 65° a unos 177° C, y un punto de ebullición final desde unos 163° a unos 232° C. Los productos salientes del reactor se enfrían para separar hidrógeno, que se emplea de nuevo en el proceso, y los productos líquidos se someten a la estabilización, separando los componentes más ligeros de los mismos. Los componentes más ligeros, separados como fracción de cabeza de la columna de estabilización, se hacen pasar por la instalación de refrigeración, con objeto de obtener componentes líquidos. Esta corriente de cabeza contiene, generalmente, no solo agua, presente en la carga introducida en el estabilizador, sino también componentes ácidos, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, formado a partir del azufre presente en la carga del proceso de reformación, o bien, cloruro de hidrógeno, formado a partir del cloro presente en el catalizador de reformación, con lo que, al enfriar dicha corriente, tiene lugar la corrosión en la instalación de refrigeración y colectora. Esta corrosión hace preciso, a menudo, dejar fuera de servicio el estabilizador para sustituir, reparar o limpiar la instalación afectada y, por consiguiente, la corrosión perturba el funcionamiento continuo de la instalación.

Otro problema de corrosión que se presenta en las instalaciones tiene lugar en el refraccionamiento de una carga de petróleo para separarla en una determinada fracción o fracciones para su tratamiento catalítico posterior. Por ejemplo, una fracción de gasolina puede someterse a un fraccionamiento para separar una fracción intermedia o

264044



de punto de ebullición elevado, con objeto de utilizarla como material de carga en una operación de reformación del tipo descrito anteriormente. La fracción sometida a dicha separación puede contener componentes ácidos y agua que, al enfriar los productos de cabeza, provoquen la corrosión de la instalación colectora y de refrigeración.

Los casos anteriores son dos ejemplos en los que se presentan graves problemas de corrosión por enfriamiento de los productos calientes que salen de una zona de destilación.

El término zona de "destilación" se utiliza en sentido genérico, incluyendo cualquier tipo de fraccionamiento, separación, estabilización, o similar, en el que los productos salientes por la parte superior se someten a un enfriamiento, con objeto de separar un condensado. En la mayoría de los casos, por lo menos una parte del condensado, se recicla a la parte superior de la zona de destilación como medio de refrigeración y reflujo.

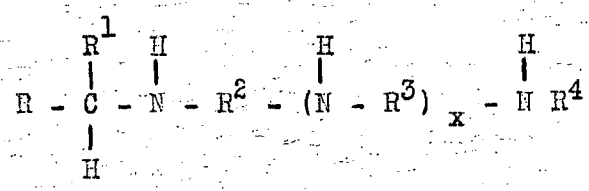
Aunque el método del presente invento es, particularmente, aplicable para reducir la corrosión de las instalaciones en condiciones anaerobias, debe entenderse que el invento puede utilizarse, asimismo, para reducir la corrosión en otras aplicaciones. Por ejemplo, el inhibidor de corrosión, utilizado de acuerdo con el presente invento, es de utilidad para evitar la corrosión en las operaciones en los pozos petrolíferos, y como inhibidor de la corrosión por ácidos minerales.

El presente invento proporciona un método de reducir la corrosión de metales en contacto con un hidrocarburo y un agente corrosivo ácido, que comprende efectuar dicho contacto en presencia de un inhibidor de corrosión de la



264044

fórmula



5 en la que R y R<sup>1</sup> son grupos alcohol, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alcoholeno, que tengan, por lo menos, una parte de cadena lineal de 2 a 4 átomos de carbono, que se extienda entre los átomos de nitrógeno adyacentes, x es un número entero de 0 a 3 y R<sup>4</sup> se elige del grupo que consta de hidrógeno y



10 En el tratamiento de hidrocarburos o aceites hidrocarbonados, un método especialmente conveniente para introducir un inhibidor de corrosión es incorporarlo al hidrocarburo o aceite antes de la destilación. Una ventaja particular del presente invento consiste en que el inhibidor especificado es muy soluble en petróleo y se incorpora con facilidad en el aceite. Por otra parte, dicho inhibidor puede

15 introducirse directamente en la zona de destilación para proteger la parte interior de la instalación. Además, el inhibidor utilizado en el método del presente invento tiene tal volatilidad que pasará en la fracción de cabeza, por lo menos en parte, con el agua y las fracciones más ligeras

20 y, con ello, servirá también para reducir la corrosión del conducto de salida de la fracción de cabeza y de los cambiadores de calor, así como de los separadores y colectores. Una ventaja más del presente invento es que los inhibidores del tipo especificado no dan lugar a la emulsificación, ni

25 a las dificultades consiguientes, como puede ocurrir duran-

264044



te el manejo de productos que contengan componentes inmiscibles, por ejemplo, una fase de aceite y una fase acuosa.

Un término preferido del grupo especificado de inhibidores comprende la N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil) dietilen-triamina.

De acuerdo con la fórmula general, indicada aquí anteriormente, el inhibidor utilizado en el presente invento contiene una configuración alcohólica secundaria, unida a uno o más átomos de nitrógeno, y contiene, también, una cadena lineal de 2 a 4 átomos de carbono entre cada pareja de átomos de nitrógeno. El inhibidor contiene, por lo menos, un grupo alcohol secundario unido a un átomo de nitrógeno y, de preferencia, por lo menos, 2 de dichas uniones.

Estos inhibidores pueden prepararse económicamente mediante la alcoholación reductora de una alcoholen-poliamina con una cetona.

Para preparar el inhibidor, utilizable en el presente invento, se emplea cualquier alcoholen-poliamina apropiada.

Se prefiere, en particular, la dietilen-triamina. Entre otras alcoholen-poliaminas, se incluyen la etilendiamina, trietilen-tetramina, tetraetilen-pentamina, propilendiamina (1,3-diaminopropano), dipropilendiamina, tripropilendiamina, tetrapropilendiamina, butilendiamina (1,4-diaminobutano), dibutilendiamina, tributilendiamina y tetrabutilendiamina. Según se indicó aquí, anteriormente, el grupo alcoholeno, unido a los átomos de nitrógeno, contiene de 2 a 4 átomos de carbono en una cadena lineal, que se halla entre los átomos de nitrógeno. Se comprende que el grupo alcoholeno puede contener también otros

264 044



sustituyentes, particularmente hidrocarbonados, y, más en particular, grupos alcoholo unidos al mismo, en compuestos como, por ejemplo, el 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminobutano, etc. Las diversas alcoholen-poliaminas no producen necesariamente inhibidores de la misma eficacia. Pueden utilizarse mezclas de alcoholen-poliaminas. En algunos casos, las alcoholen-poliaminas de punto de ebullición superior pueden contener algunas aminas cíclicas, como las piperazinas, y, a partir de estas mezclas, se obtienen, asimismo, inhibidores satisfactorios.

Otra ventaja del presente invento es que la alcoholen-poliamina puede comprender los restos de poliamina que quedan después de separar por destilación los productos más ligeros en la fabricación de etilen-diamina.

La etilen-diamina se prepara haciendo reaccionar cloruro de etileno con amoniacó. Durante la reacción, se producen, simultáneamente, productos de punto de ebullición superior a la etilen-diamina. Al recuperar los productos de la fabricación de etilen-diamina, la etilen-diamina, dietilen-triamina, trietilen-tetramina y tetraetilen-pentamina se destilan y se separan después con objeto de obtener las poliaminas individuales en forma de productos químicos esencialmente puros. Los productos de punto de ebullición superior que quedan se recogen como residuo y pueden utilizarse en la preparación del inhibidor de corrosión del presente invento. Este residuo poliamínico se encuentra disponible comercialmente procedente de diversos orígenes. Un ejemplo de este producto se vende con el nombre comercial de "Amine E-100". Este residuo poliamínico tiene un peso específico de 0,956-0,962 ( $25^{\circ}/25^{\circ}$ ) y a 760 mm destila hasta el 5% a

264044



195° C y hasta el 80% a 225° C. Un residuo poliamínico análogo se encuentra disponible comercialmente con el nombre de "Polyamine H Special". En algunos casos, se mezcla con el residuo poliamínico una polialcohileno poliamina más ligera, particularmente dietilentriamina y/o trietilentetramina, en pequeñas cantidades, esto es, de un 1% a un 15% en peso, con objeto de reducir la viscosidad y facilitar la circulación y el manejo de la misma. Esto puede servir para aumentar el peso específico hasta, aproximadamente, 0,999 o ligeramente superior.

La cetona, utilizable en la alcoholación reductora, se elegirá con referencia a la alcohileno poliamina, con objeto de que el inhibidor sea soluble en aceite. Por consiguiente, con etilendiamina y dietilentriamina, la cetona deberá contener, de preferencia, por lo menos, 3 átomos de carbono. Por otra parte, con trietilentetramina o tetraetilenpentamina, la cetona deberá contener, preferentemente, por lo menos, 8 átomos de carbono.

Entre las cetonas particularmente preferidas, utilizables en la fase de alcoholación reductora, se incluyen la metilhexilcetona y etilamilcetona. Entre otras cetonas que pueden utilizarse se incluyen la acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona y las correspondientes cetonas hasta la metileicosilcetona; dietilcetona, etilpropilcetona, etilbutilcetona y las correspondientes cetonas hasta la etileicosilcetona; dipropilcetona, propilbutilcetona, propilamilcetona y los productos correspondientes hasta la propileicosilcetona; asimismo, la diamilcetona, dibexilcetona y los compuestos superiores análogos hasta la dieicosilcetona.

264044



En general, el número de átomos de carbono de la  
cetona no debe exceder de unos 40. Una serie de cetonas que  
contienen, por lo menos, 12 átomos de carbono se encuentran  
disponibles como mezclas que son productos principales o  
5 secundarios de operaciones comerciales. Estas mezclas se ha-  
llan generalmente disponibles a bajo costo y, como una ven-  
taja más del presente invento, las mezclas pueden utilizarse  
sin el tiempo y gasto adicional de separar los compuestos  
específicos en estado puro. Un ejemplo de una mezcla seme-  
10 jante disponible comercialmente es la Stearona, que consta,  
principalmente, de diheptadecilcetona.

Refiriéndose nuevamente a la fórmula general, indica-  
da aquí anteriormente, R y R<sup>1</sup> pueden tener una estructura  
de cadena carbonada lineal, o pueden contener ramificaciones  
15 en la cadena. Una cetona preferida para su empleo en la  
alcoholación reductora es aquella que proporciona un gru-  
po metilo, unido al segundo átomo de carbono del grupo R,  
como se obtiene cuando se alcoholiza con etil-2-metilbutil-ce-  
tona (5-metilheptanona-3). Aunque se prefieren los grupos  
20 alcoholo, resultan, asimismo, productos eficaces cuando  
R y/o R<sup>1</sup> contienen algo de insaturación en la cadena, en  
particular, cuando R ó R<sup>1</sup> contienen 12 o más átomos de car-  
bono. En algunos casos, estas cetonas se derivan de ácidos  
grasos no saturados y contienen, por tanto, insaturación  
25 en la cadena. Aunque, en general, se prefiere utilizar una  
cetona relativamente pura para la formación del inhibidor  
puede emplearse también una mezcla de cetonas.

La cetona y la alcoholenpoliamina se someten a la  
alcoholación reductora, produciendo el inhibidor de corro-  
30 sión utilizable en el presente invento. La alcoholación re-

264044



ductora se lleva a cabo fácilmente a una temperatura desde unos 93° a unos 260° C y una presión desde 6,3 a 204 atmósferas, o más. Se utiliza, por lo menos, un mol de hidrógeno por mol de alcoholenpoliamina, si bien, es preferible operar con un exceso molar de hidrógeno sobre el que se necesita estequiométricamente. Entre los catalizadores apropiados para el proceso de alcoholación reductora se incluyen el níquel, platino y paladio, preferentemente, junto con un soporte adecuado. Un catalizador particularmente preferido comprende un agregado de platino y alúmina, con o sin halógeno combinado. El platino se halla presente, generalmente, en el catalizador en una concentración desde 0,1% a 2% en peso, aproximadamente, del catalizador final y el halógeno, cuando está presente, se halla en una concentración de 0,01% a 1% en peso, aproximadamente, del catalizador final. El halógeno es, de preferencia, fluor y/o cloro. Un catalizador de níquel preferido es un agregado de níquel y tierra de infusorios que contenga de 30% a 60% en peso de níquel, aproximadamente. Otro catalizador preferido comprende un agregado de óxido de cobre, óxido de cromo y óxido bórico. Si se desea, la alcoholación reductora puede efectuarse en presencia de un disolvente, de preferencia, un hidrocarburo como el benceno, cumeno, tolueno, etilbenceno o decalina.

Aunque se prefiere efectuar la alcoholación reductora en una fase, la reacción puede verificarse, asimismo, en dos fases. En este último caso, la primera fase de la reacción se efectúa en ausencia de hidrogeno, produciendo la correspondiente base de Schiff y, a continuación, se hidrogena la base de Schiff. Se utilizan, esencialmente, las



264044

mismas condiciones y catalizadores indicados aquí anteriormente, excepto que la primera fase se efectúa en ausencia de hidrógeno y el agua formada en la misma se separa antes de pasar a la segunda fase.

5 Un producto de alcoholación reductora preferido para su empleo en el presente invento se prepara mediante la alcoholación reductora de dietilentriamina con etilamilcetona, formando  $N^1, N^3$ -di-(1-etil-3-metilpentil) dietilentriamina. Otro inhibidor preferido se prepara mediante la alcoholación reductora de etilendiamina y metilhexilcetona, formando  $N, N'$ -di-(1-metilheptil) etilendiamina. Otro buen inhibidor es la  $N^1, N^5$ -di-(1-etil-3-metilpentil) tetraetilenpentamina, preparada mediante la alcoholación reductora de tetraetilenpentamina con etilamilcetona. Entre otros inhibidores extraordinariamente eficaces se incluyen la  $N, N'$ -di-(1-metiletil)etilendiamina,  $N^1, N^3$ -di-(1-metiletil)dietilentriamina,  $N^1, N^4$ -di-(1-metiletil)trietilentetramina,  $N^1, N^5$ -di-(1-metiletil)tetraetilenpentamina,  $N, N'$ -di-(1-metilpropil)etilendiamina,  $N^1, N^3$ -di-(1-metilpropil)dietilentriamina,  $N^1, N^4$ -di-(1-metilpropil)trietilentetramina,  $N^1, N^5$ -di-(1-metilpropil)tetraetilenpentamina, y los correspondientes -di-(1-metilbutil)-, -di-(1-metilpentil)-, -di-(1-metilhexil)-, -di-(1-metilheptil)- y -di-(1-metiloctil)-derivados. Son también muy adecuados los correspondientes -di-(1-etil-3-metilpentil)-, -di-(1-decil)-, -di-(1-undecil)- y los correspondientes derivados hasta el -di-(1-heptadecil)- y -di-(1-octadecil)- y derivados sustituidos por alcoholo superior. Aunque se prefieren los productos dialcoholados, pueden emplearse también los monoalcoholados o trialcoholados o aún más alcoholados, solos o mezclados con los productos dialcoholados,

10

15

20

25

30



264 044

dos. Entre los productos monoalcoholados se incluyen la N-(1-metilheptil)-etilendiamina, N-(1-metilheptil)-tri-etil-tetramina, N-(1-etil-3-letilpentil)-etilendiamina y N-(1-etil-3-metilpentil)-di-etil-triamina. Entre los productos polialcoholados que sirven de ejemplo, se incluyen la N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>-tri-(1-metiletil)di-etil-triamina, N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>4</sup>-tri-(1-metiletil)-tri-etil-tetramina, N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>, N<sup>4</sup>-tetra-(1-metiletil)-tri-etil-tetramina, N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup>, N<sup>5</sup>-tri-(1-metiletil)-tetra-etil-pentamina y N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup>, N<sup>4</sup>, N<sup>5</sup>-penta-(1-metiletil)-tetra-etil-pentamina.

El producto de alcoholación reductora preferida, citado anteriormente, se obtiene en forma de líquido no viscoso que es fácilmente soluble en un aceite hidrocarbonado y puede venderse como tal, evitando así, el empleo de un disolvente. Sin embargo, en algunos casos, es conveniente el empleo de un disolvente, particularmente, con algunos de los demás productos de alcoholación reductora, que pueden ser más viscosos, o, incluso, sólidos. Puede emplearse cualquier disolvente apropiado. Es conveniente que el disolvente esté formado por el mismo disolvente utilizado para la preparación del producto de alcoholación reductora, y obtenerlo mezclado, por lo menos, con una parte del disolvente, evitando con ello la necesidad de eliminar todo el disolvente y añadirlo de nuevo posteriormente. Cuando se desea una solución más diluída, puede mezclarse, con el producto de alcoholación reductora, más cantidad del mismo disolvente o de uno diferente, formando una solución de la concentración deseada. Aunque se prefieren los disolventes hidrocarbonados citados aquí específicamente, entre otros disolventes apropiados se incluyen los alcoholes, como el metanol, etanol, propanol y butanol y



264044

las cetonas, como la acetona, metiletilcetona y metilpropil-  
cetona.

La cantidad de inhibidor a emplear dependerá de la  
concentración de componentes ácidos y del sustrato particular  
5 en el que haya de emplearse el inhibidor. Cuando se utilice  
en instalaciones, el medio se mantiene, de preferencia, a un  
pH desde 5,5 a 7, mediante la adición de amoníaco o simila-  
res y añadiendo el inhibidor a una velocidad de 0,57 a 2,85  
g. por hectolitro de corriente de hidrocarburo. Se supone  
10 que el inhibidor forma una película sobre el metal y lo pro-  
tege contra la corrosión. En general, el inhibidor de corro-  
sión, referido al ingrediente activo, se utiliza en una con-  
centración de 0,00001% a 1%, aproximadamente, y, de preferen-  
cia, de 0,0001% a 0,05% en peso, aproximadamente, del sus-  
trato.

El inhibidor de corrosión del presente invento puede  
utilizarse junto con otros aditivos, que se incorporan en  
el sustrato para fines específicos, como, por ejemplo, anti-  
oxidantes, desactivadores metálicos, colorantes y similares.

20 Los ejemplos siguientes se indican para ilustrar más  
la novedad y utilidad del presente invento.

EJEMPLO I

Se preparó N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil)-dietilen-  
25 triamina, mediante la alcoholación reductora de dietilenti-  
amina con etilamilcetona. La alcoholación reductora se efec-  
tuó en dos fases. 70 g. (0,68 moles) de dietilenti-  
amina y 268 g (2,09) moles de etilamilcetona se calentaron a ebulli-  
ción, en condiciones de reflujo, hasta que se habían recogi-  
do 26 ml. de agua. La mezcla se hizo reaccionar entonces a  
30



64044

una temperatura de 160°C, con una presión máxima de hidrógeno de unas 129 atmósferas, en contacto con un catalizador de platino reducido formado por alúmina, junto con 0,3% en peso de platino. El producto de la alcoholación reductora se destiló a unos 2 mm. de presión absoluta, obteniendo la N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-di-(etil-3-metilpentil)-dietilentriamina, en forma de líquido pardo fluido, que tenía un punto de ebullición de 140-170°C. Se prepararon dos soluciones de este compuesto en heptano, una de una concentración de 2,5% en peso y la otra de 0,625% en peso.

El inhibidor preparado, según se describió anteriormente, se ensayó, como inhibidor de corrosión, del siguiente modo. En este ensayo, una probeta de acero de, aproximadamente, 19 mm.x 152 mm x 1,6 mm se suspendió en la zona de vapor de un matraz de un litro que contenía 300 ml de una fracción de heptano y 100 ml de agua corrosiva, que tenía un pH de 2,0, estando provisto el matraz de un refrigerante de reflujo. Se introdujo continuamente sulfuro de hidrógeno a una velocidad de 21,9 ml. por minuto por la parte inferior del matraz. El matraz se mantiene a una temperatura de unos 93°C y los vapores ascendentes, formados por hidrocarburo y agua arrastrada, pasan sobre la probeta de ensayo, se recogen en la cabeza del matraz y el condensado desciende sobre la probeta de ensayo a una velocidad media de 25 ml. por minuto. El ensayo se continua durante 10 horas, después de lo cual, se determina por pesada la pérdida de peso debida a la corrosión.

La tabla siguiente indica los resultados de una operación en ausencia de un inhibidor de corrosión y dos operaciones en las que se añaden al hidrocarburo que pasa sobre

264044

2625



la probeta de ensayo las dos soluciones de diferentes con-  
centraciones de inhibidor, preparadas según se describió  
anteriormente. La solución de inhibidor se introduce a una  
velocidad de 1 ml por minuto. Como este ensayo se realiza  
5 a 93° C, el inhibidor pasa sobre la probeta de ensayo sola-  
mente una vez y no se volatiliza para volver a entrar en  
contacto con la probeta metálica, como lo hace el hidrocar-  
buro y los vapores ácidos. Por consiguiente, la concentra-  
ción real del inhibidor que entra en contacto con la probe-  
ta de ensayo es, aproximadamente, 1/25 de la de la solución  
10 de inhibidor. Así, en un caso, la mezcla contenía 0,1% y en  
el otro caso 0,025% en peso del inhibidor.

TABLA I

15	Concentración de inhibidor, % en peso	Peso de la tira		
		Inicial, g	Final, f	Pérdida mg
	Ninguna	9,0270	9,0155	11,5
	0,1	8,7270	8,7255	1,5
20	0,025	8,4515	8,4498	1,7

A partir de los datos de la tabla anterior, se de-  
ducirá que el inhibidor del presente invento fué muy efi-  
caz, retardando la corrosión, incluso cuando se utilizó  
25 en una concentración inicial tan baja como 0,025% en peso  
del hidrocarburo.

EJEMPLO II

Era de interés determinar si el producto bruto de  
30 la alcoholación reductora, preparado en la forma descrita



26 AUG

en el ejemplo I, podía utilizarse sin destilar finalmente el producto de alcoholación reductora, obteniendo una determinada fracción. En otras palabras, se lograría una economía si pudiera utilizarse el producto bruto de alcoholación reductora sin necesidad de una destilación final. Se realizó otra preparación, análoga a la descrita en el ejemplo I, excepto que el producto de la alcoholación reductora no se destiló, sino que, en vez de ello, se eliminó simplemente el exceso de cetona por bombeo en vacío. Los datos de la tabla III indican que este producto era un inhibidor eficaz de la corrosión y se utiliza convenientemente de acuerdo con el presente invento.

El producto preparado en la forma descrita anteriormente tenía las siguientes propiedades físicas:

TABLA II

	Punto de inflamación, °C	157
	Viscosidad cinemática a 100°, Cst.	9,017
20	Viscosidad cinemática a 40°, Cst.	54,84
	Viscosidad universal a 100°, Sec.	55,6
	Viscosidad universal a 40°, Sec.	253,3
	Temperatura de fluidez, °C	-37
	Densidad a 15,6°C	0,8640
25	Nitrógeno, % en peso	13,2

De las propiedades anteriores, se observará que el producto tiene una baja temperatura de fluidez y un elevado punto de inflamación. Estas propiedades son muy ventajosas en los inhibidores de corrosión. Por otra parte, el producto

264044



es volátil y, por consiguiente, se distribuirá por toda la zona de destilación, sirviendo también para proteger contra la corrosión la instalación interior en la zona de destilación.

5 El inhibidor preparado en la forma anterior se ensayó como inhibidor de corrosión esencialmente del mismo modo descrito en el ejemplo I. Los resultados de estas determinaciones se indican en la tabla siguiente:

10

TABLA III

Concentración inhibidor, % en peso	Inicial g	Peso de la tira Final g	Pérdida mg
Ninguna	8,3047	8,2810	23,7
0,0125	8,1763	8,1736	2,7

15

De los datos de la tabla anterior, se deducirá que el producto de alcoholación reductora, sin destilación final, era eficaz, asimismo, retardando la corrosión, incluso, en una concentración inicial tan reducida como 0,0125% en peso.

20

EJEMPLO III

Se preparó N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-di-(1-metilheptil)-dietilentriamina, mediante la alcoholación reductora de dietilentriamina con metilhexilcetona y se ensayó, esencialmente, del mismo modo descrito en el ejemplo I. Los resultados de esta determinación se indican en la tabla siguiente, junto con los resultados de una determinación sin adición de inhibidor.

25

30



264044

TABLA IV

	Concentración inhibidor, % en peso	Peso de la tira		
		Inicial g,	Final g,	Pérd.mg,
5	Ninguna	8,8708	8,8527	18,1
	0,0125	8,9850	8,9787	6,3

Se observará que este inhibidor fué eficaz reduciendo la corrosión.

EJEMPLO IV

El inhibidor preparado esencialmente del mismo modo descrito en el ejemplo I se ensayó, asimismo, como inhibidor de corrosión en presencia de cloruro de hidrógeno. Este ensayo se realizó como sigue:

Una tira de acero, limpia recientemente, se colocó en 200 ml. de ácido clorhídrico 1N y se dejó estar a temperatura ambiente durante 48 horas. Al cabo de este tiempo, la tira de ensayo había perdido más de 1 g. de peso. Cuando el ensayo se realizó durante 72 horas, utilizando ácido que contenía 0,1% en volumen de N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil)-dietilentriamina, la pérdida de peso fué de 18 mg.

Estos resultados se indican en la tabla siguiente. El inhibidor se utilizó en una concentración de 0,1% en volumen.

264044



TABLA V

	Concentración inhibidor % en peso	Horas,	Inicial g	Peso de la tira Final g	Pérdida mg
--	--------------------------------------	--------	-----------	----------------------------	------------

5	Ninguna	48	9,5860	7,3831	1202,9
	0,1	72	8,5294	8,5114	18,0

EJEMPLO V

10 Se preparó N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil)-tetraetilen-  
pentamina, mediante la alcoholación reductora de tetraetilen-  
pentamina con etilamiloetona. La alcoholación reductora se  
efectuó, esencialmente, del mismo modo descrito en el ejemplo  
I. El producto se recuperó en forma de líquido de color ámbar  
15 y se ensayó como inhibidor, esencialmente, del mismo modo des-  
crito en el ejemplo I. Los resultados se indican en la tabla  
siguiente:

TABLA VI

20

	Concentración inhibidor, % en peso	Inicial g,	Peso de la tira final g	Pérdida mg
--	---------------------------------------	------------	----------------------------	------------

	Ninguna	8,3597	8,3417	18,0
25	0,0125	8,6709	8,6698	1,1

EJEMPLO VI

30

Según se indicó anteriormente, se prepara un inhibidor  
eficaz, utilizando las colas de poliamina que resultan de la  
fabricación de etilendiamina. Este producto se sometió a la

264044



alcoholación reductora con etilamilcetona y se ensayó, esencialmente, del mismo modo que se describió en el ejemplo I. Los resultados de estas determinaciones se indican en la tabla siguiente:

5

TABLA VII

Concentración inhibidor % en peso	Peso de la tira		Pérdida mg
	Inicial g,	Final, g	
Ninguna	8,3597	8,3417	18,0
0,015	7,5450	7,5424	2,5

10

EJEMPLO VII

15

Según se indicó aquí anteriormente, otra ventaja del inhibidor de corrosión del presente invento es que no produce emulsificación y, por lo tanto, no interfiere con la separación del hidrocarburo y las fases acuosas en el separador o colector. La emulsificación se ensayó del siguiente modo.

20

Una fracción del heptano (80 cc), que contenía 100 partes por millón del inhibidor, se agitó con 20 cc de agua ordinaria en una probeta graduada de 100 ml. con tapón esmerilado, durante 2 minutos y, a continuación, se dejó estar, sin alteración, durante 5 minutos. Se determinó entonces visualmente la cantidad de emulsión. El ensayo se repitió utilizando hidróxido sódico al 10% y al 20%, en lugar de agua ordinaria. Cuando se ensayó del mismo modo, la interfase era, en todos los casos, muy clara y no presentaba emulsión.

25



EJEMPLO VIII

264044

Según se indicó aquí anteriormente, el inhibidor de corrosión del presente invento es, particularmente, aplicable para retardar la corrosión de las instalaciones. Una forma típica de conseguir esto se ilustra en el presente ejemplo, en el que el inhibidor de corrosión se mezcla con la nafta reformada, que se hace pasar de un colector a un estabilizador para eliminar los componentes ligeros. La reformación se efectuó, esencialmente, del mismo modo descrito aquí anteriormente. El líquido que pasa al estabilizador contiene agentes corrosivos ácidos, particularmente HCl y H<sub>2</sub>S, así como agua. El inhibidor de corrosión se añadió en una concentración de 0,001% en peso al líquido que pasa al estabilizador. El inhibidor de corrosión es N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-di-(1-etil-3-metil-pentil)diétilentriamina. En el estabilizador, el inhibidor de corrosión se distribuye por todo el aparato y sirve para reducir la corrosión de las partes interiores del mismo. Una parte del inhibidor de corrosión se transporta por los vapores de cabeza y sirve para reducir la corrosión del conducto de paso y de los cambiadores de calor y colector. Una parte del condensado del colector se recicla como reflujo a la parte superior del estabilizador. Parte del inhibidor de corrosión se queda en la nafta separándose por la parte inferior del estabilizador y sirve para reducir la corrosión de la instalación de refrigeración y colectora, a través de la cual se hace pasar la nafta.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 18 de Enero de 1.960, bajo el número 2811, se acogió a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-



26 A

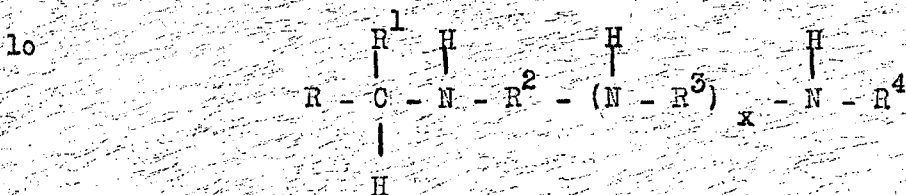
bre Propiedad Industrial.

264044

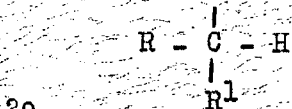
N O T A

5 Los puntos de Invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1ª.- Un método de reducir la corrosión de metales en contacto con un hidrocarburo y un corroyente ácido, caracterizado por efectuar dicho contacto en presencia de un inhibidor de corrosión, de la fórmula,



15 en la que R y R<sup>1</sup> son grupos alcoholilo, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alcoholileno, que tengan, por lo menos, una parte de cadena lineal de 2 a 4 átomos de carbono, que se extienda entre los átomos de nitrógeno adyacentes, x es un número entero de 0 a 3 y R<sup>4</sup> se elige del grupo que consta de hidrógeno y



2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el número total de átomos de carbono del grupo R - C<sub>1</sub> - H se halla en el intervalo de 3 a 40.

25 3ª.- Un método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el inhibidor de corrosión ha sido preparado mediante la alcoholilación reductora de etilendiamina o dietilentriamina, con una cetona que tenga de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula.

264044



4<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el inhibidor de corrosión ha sido preparado mediante la alcoholación reductora de tri-  
5 tilentetramina o tetraetilenpentamina, con una cetona que tenga, por lo menos, 8 átomos de carbono en la molécula.

5<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, por lo menos, uno de los grupos R y R<sup>1</sup> contiene un grupo metilo sustituido en la posición 3.

10 6<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el inhibidor de corrosión es N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil)-dietilentriamina.

15 7<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el inhibidor de corrosión es N, N'-di-(1-etil-3-metilpentil)-etilendiamina, preparada mediante la alcoholación reductora de etilendiamina con etilamilcetona.

20 8<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el inhibidor de corrosión es N<sup>1</sup>, N<sup>5</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil)-tetraetilenpentamina, preparada mediante la alcoholación reductora de tetraetilenpentamina con etilamilcetona.

25 9<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el inhibidor de corrosión es N, N'-di-(1-metilheptil)-etilendiamina, preparada mediante la alcoholación reductora de etilendiamina con metilhexilcetona.

30 10<sup>o</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el inhibidor de corrosión es N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup>-di-(1-etil-3-metilpentil)-dietilentriamina, preparada median-

264 044



te la alcoholación reductora de dietilentriamina con etilam-  
ilcetona.

11º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el inhibidor  
de corrosión se halla presente en una concentración de,  
5 aproximadamente, 0,00001% a 1% en peso, referido al hidro-  
carburo.

12º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el pH del agen-  
te corrosivo ácido se mantiene, aproximadamente, a 5,5-7,  
10 mediante la adición de una base, de preferencia, amoniaco.

13º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el inhibidor  
de corrosión se introduce en un sistema de destilación, en  
15 el que, el hidrocarburo, se está sometiendo a la destila-  
ción en contacto con el metal.

14º.- Un método de reducir la corrosión de metal  
en contacto con un hidrocarburo y un corroyente ácido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.  
20

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas  
por una sola cara.

Madrid,

26 ABR. 1951

P. A.

*Arda*