

288149

288149

PATENTE DE INVENCION

Your Ref: 75/4/KC/ECS/G.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la disminución de la
corrosión".

Solicitante:

THE ASSOCIATED OCTEL COMPANY LIMITED; entidad
inglesa, residente en 20 Berkeley Square, Londres,
W.1, INGLATERRA.

En la industria petrolífera, el manejo,
almacenamiento, y utilización de los líquidos industria-
les, tales como gasolina, gasoil, fueloil, compuestos
antidetonantes a base de plomo y dibromuro de etile-
no, da por resultado la corrosión y el deterioro rá-

5.

288149 MAY



-2-

- pido consiguiente de las partes interiores de los tambores de almacenamiento, tubos, válvulas y similares. Esta corrosión da lugar al ensuciamiento de los productos, al bloqueo de las válvulas y boquillas, a la perforación de los depósitos y recipientes de almacenamiento, y a otros inconvenientes. El grado de corrosión aumenta considerablemente cuando el producto está saturado con agua y/o la temperatura de funcionamiento es elevada, por ejemplo de 50-80°C. Se ha dedicado atención considerable a este problema, y se han realizado intentos para eliminar la corrosión, eligiendo materiales adecuados para la construcción de los aparatos o mediante la adición de inhibidores de corrosión. Por ejemplo, se han realizado intentos para encontrar un medio de reducir el grado de corrosión del acero dulce, ampliamente empleado en el manejo y el almacenamiento de líquidos de la industria petrolera por el dibromuro de etileno; los únicos aditivos previamente descubiertos que reducen apreciablemente esta corrosión son el 4-metil-2,6-di-t-butilfenol y el alcohol propargílico, que dan lugar a una reducción del 40% aproximadamente.

- Se han realizado investigaciones para encontrar si existen otros materiales adecuados. Los procedimientos experimentales utilizados, junto con sus resultados, se indican detalladamente a continuación, y se ha concedido atención especial a la inhibición de la corrosión por el dibromuro de etileno, que se añade corrientemente a la gasolina como "limpiador" o depurador con objeto de eliminar el plomo producido

288149

-3-



- durante la descomposición de los plomoalkilos, a su vez añadidos para mejorar la graduación de octano de la gasolina. Estas investigaciones han dado como consecuencia el descubrimiento de que la epíclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) inhibe en grado considerable la corrosión del acero dulce y de muchos aceros aleados por el dibromuro de etileno, los compuestos antidetonantes de plomo, el gasoil, el fueloil, y la gasolina. De acuerdo con este invento, se añade epíclorhidrina al dibromuro de etileno y a los plomo-alkilos, gasoil, fueloil y gasolina, con objeto de reducir la actividad corrosiva de dichos materiales.
- 5.
- 10.

- En la aplicación de este invento al dibromuro de etileno, la cantidad preferida de epíclorhidrina es de 0,1 a 0,5% en volumen del dibromuro de etileno, aunque pueden añadirse cantidades superiores. El acetato de butilo terciario y el acetato iso-butilo, pueden añadirse a la epíclorhidrina y al dibromuro de etileno, para estabilizar el compuesto plomo-alkilo a que se añadirá eventualmente el dibromuro de etileno, a condición de que se aprecie algún grado o proporción de plomo.
- 15.
- 20.

- Antes de las investigaciones que han dado lugar al descubrimiento en que se funda este invento, los ensayos de corrosión del acero dulce por el dibromuro de etileno, habían demostrado que la fosfatación del metal no afecta apreciablemente el grado de corrosión, ni se observa una gran diferencia en la utilización de dibromuro de etileno redestilado, aunque la corrosión aumenta con la tem-
- 25.
- 30.

288149



-4-

peratura. Los ensayos con respecto al dibromuro de etileno, que se indican a continuación, se realizaron en acero no-fosfatado, con dibromuro de etileno caliente de instalaciones normales de producción que, en lugar de redestilarse, se había sometido a la inyección continua de vapor, para hidrolizar las impurezas. El número de muestras ensayadas, era tan grande como podía conseguirse, con objeto de poder conceder a los resultados un grado elevado de significación.

Entre los materiales que se comprobó que aumentaban o no disminuían apreciablemente la corrosión por el dibromuro de etileno, figuran el nitrito sódico, el carbonato sódico, las mezclas de ambos, la di-*o*-tolil-tiourea, el palmitato de ciclohexilamina, el dioxano, la acetyl-acetona, y las mezclas de trietanolamina y acetato de isobutilo.

Los ensayos se realizaron sumergiendo a medias tubos que contenían las muestras ensayadas, en agua a 50°C, durante el día, y dejando que se enfriaran a la temperatura ambiente, durante la noche. Esto se hizo con objeto de reproducir mejor las condiciones corrientes en la práctica actual. Los ensayos con nitrito sódico, mostraron que a la corrosión se inhibía durante unas tres semanas, pero que después de unas 8 semanas, la corrosión era aproximadamente igual a la obtenida con dibromuro de etileno no-inhibido, y al cabo de 12 semanas la corrosión era más severa. Todos los ensayos, desde luego, se realizaron durante un período relativamente prolon-

288149

-5-



gado del orden de 14 semanas.

La tabla siguiente indica los datos para la inhibición de la corrosión del dibromuro de etileno en fase líquida y en fase de vapor, mediante epíclorhidrina y otros aditivos determinados. Solamente se hacen figurar los resultados significativos, aunque otros experimentos que tienden a confirmar estos resultados, pero que no tenían significación estadística suficiente para incluirse, se realizaron también.

T A B L A

<u>Ensayo Nº</u>	<u>Período de ensayo</u>	<u>Nº de muestras</u>	<u>Concentración del inhibidor</u>	<u>Pérdida media de peso en g.</u>	<u>% de eficiencia del inhibidor</u>			
1	87 días	3(fase líquida)	Ninguna(control)	0.2775				
			0.1% MDEP + 0.01% NaNO ₂	0.4010	-44.5			
			0.5% NaCO ₃ + 0.01% NaNO ₂	0.4417	-74.5			
			0.01% NaNO ₂	0.5354	-93			
		3(fase de vapor)	Ninguna(control)	1.7480				
			0.25% Na ₂ CO ₃	2.9343	-25			
			0.01% MDEP + 0.1% NaNO ₂	3.0323	-67.8			
			2	96 días	3(fase líquida)	Ninguna (control)	0.0231	
						0.1% palmitato de ciclohexilamina	0.3150	-1260
						0.1% diortotolil-tiourea	0.3617	-1470
3(fase de vapor)	Ninguna(control)	0.1378						
	0.1% ECH + 0.1% IBA	0.0158			88.5			
	0.1% diortotolil-tiourea	1.1450			-72.5			

288149



-6-

T A B L A (cont)

<u>Ensayo Nº</u>	<u>Período de ensayo</u>	<u>Nº de muestras</u>	<u>Concentración del inhibidor†</u>	<u>Pérdida media de peso en g.</u>	<u>% de eficiencia del inhibidor</u>
3	106 días	5(fase líquida)	Ninguna(control)	0.3329	
			1.0% ECH + 1.0% IBA	0.1046	66.6
			1.0% ECH + 0.5% IBA	0.1176	64.7
			1.0% ECH + 0.1% IBA	0.1609	51.7
			0.5% ECH + 1.0% IBA	0.1186	64.4
			0.5% ECH + 0.1% IBA	0.1845	44.6
			0.5% ECH + 0.5% IBA	0.1186	64.4
		5(fase de vapor)	Ninguna(control)	1.6317	
			1.0% ECH + 1.0% IBA	0.2345	85.6
			1.0% ECH + 0.5% IBA	0.2811	82.7
			1.0% ECH + 0.1% IBA	0.3682	77.5
			0.5% ECH + 1.0% IBA	0.2847	82.5
			0.5% ECH + 0.5% IBA	0.5058	69.0
			0.5% ECH + 0.1% IBA	0.3015	81.5
			0.1% ECH + 1.0% IBA	0.8211	62.5
			0.1% ECH + 0.5% IBA	0.8874	45.6
			0.1% ECH + 0.1% IBA	1.2034	26.2

288149



-7-

T A B L A (cont)

<u>Ensayo Nº</u>	<u>Periodo de ensayo</u>	<u>Nº de muestras</u>	<u>Concentración del inhibidor†</u>	<u>Pérdida media de peso en g.</u>	<u>% de eficiencia del inhibidor</u>		
4	124 días	5(fase líquida)	Ninguna(control)	0.0813			
			1.0% ECH + 0.5% TBA	0.0027	96.6		
		5(fase de vapor)	Ninguna(control)	0.4273			
			1.0% ECH + 0.1% TBA	0.0095	88.3		
		5(fase de vapor)	Ninguna(control)	0.4273			
			1.0% ECH + 0.1% TBA	0.0100	97.7		
		5(fase de vapor)	Ninguna(control)	0.4273			
			1.0% ECH + 0.5% TBA	0.0171	96.0		
		5	124 días	5(fase líquida)	Ninguna(control)	0.1543	
					0.1% ECH	0.0005	99.9
0.5% ECH	0.0005				99.9		
1.0% ECH	0.0008				99.9		
5(fase de vapor)	Ninguna(control)			0.2293			
	0.1% ECH			0.0016	99.3		
	0.5% ECH			0.0004	99.8		
	1.0% ECH			0.0009	99.6		

† = peso-volumen para MDBP, NaNO₂, Na₂SO₃, palmitato de ciclohexilamina y diortotolilurea; volumen/volumen para ECH, IBA y TBA.

MDBP = 4-metil-2,6-di-t-butil-fenol

ECH = epiclorhidrina

TBA = acetato de butilo terciario

IBA = acetato de isobutilo

El porcentaje de eficiencia se calcula por la fórmula

$$\text{Eficiencia}\% = \frac{(\text{pérdida de peso del control} - (\text{pérdida de peso de la muestra} \times 100))}{(\text{pérdida de peso del control})}$$

288149



-8-

Debe observarse que cuando la eficiencia del inhibidor está precedida por un signo negativo, se descubre un aumento en la corrosión.

- Después del Ensayo 5, ninguna de las muestras que se habían sumergido en dibromuro de etileno inhibido por epíclorhidrina, acusó señal alguna de corrosión; la mayoría de las muestras de control, se cubrieron con productos de corrosión. Este ensayo muestra que la epíclorhidrina por sí misma, sin acetato de butilo alguno añadido, tiene una eficiencia superior al 99% como inhibidor de corrosión.
- 5.
- 10.

- Se realizaron también ensayos para comprobar si la epíclorhidrina con o sin adición de acetato de butilo terciario o acetato de isobutilo, aceleraba la descomposición de los plomoalkilos al añadirse con el dibromuro de etileno. Se comprobó que, aunque estos aditivos tendían a aumentar la proporción de descomposición al principio, el grado disminuía eventualmente de tal modo que después de unas 12 semanas, la cantidad total del plomo inorgánico no aumentaba de modo apreciable.
- 15.
- 20.

- En el manejo del gasoil y de la gasolina, se utilizaban con profusión los aceros al carbono y con otras muchas aleaciones. La corrosión aumenta con el aumento en el contenido de azufre, así como con la humedad y las temperaturas de trabajo. Las investigaciones han demostrado que la adición de epíclorhidrina entre los límites de 0,1 a 1% en volumen, sobre la base del líquido, reduce considerablemente el grado de corrosión del acero, para muestras de estos
- 25.
- 30.

288149



-9-

líquidos. Así, por ejemplo, si se sumergen parcialmente tiras de acero en gas-oil o fueloil, las tiras citadas después de cuatro semanas de exposición, muestran una gran corrosión superficial en ausencia de epíclorhidrina, pero no acusan prácticamente corrosión cuando se añade al combustible 0,5% de epíclorhidrina en volumen.

5.

La adición de epíclorhidrina a la gasolina, no se ha observado que dé por resultado ningún efecto contraproducente en los ensayos de estabilidad o duración del motor; tampoco tiene efecto alguno, observado, en el número de octano.

10.

La corrosión de las muestras de acero dulce en aceite diesel, se ha reducido en los ensayos de una duración de unos 300 días, por la adición de 0,1 a 0,5% en volumen de epíclorhidrina.

15.

El examen de las muestras de corrosión de acero dulce, después de unos 300 días de exposición a distintos tipos de gasolina: que contenía compuestos de plomo antidetonación, ha demostrado que la adición de 2 a 5 partes por millon, en peso, de epíclorhidrina a una gasolina, dá lugar a una reducción apreciable en la proporción de corrosión, especialmente en la fase de vapor. La adición de epíclorhidrina no tiene efecto perjudicial sobre la cantidad

20.

de resina formada o sobre el período de inducción. Los resultados de estos ensayos figuran en la tabla siguiente

25.

288149



-10-

tipo de gasolina	Aditivos (partes por millón)		Formación de resina mg/100 ml.	Tiempo de inducción minuto	Corrosión			
	MDEP	ECH			Fase de vapor		Fase líquida	
					Aspecto &	Pérdida de metal mg	Aspecto &	Pérdida de metal mg
Productos de primera destilación	0	0	1.3	>450	3	220	3	<25
	0	2.5	2.1	>450	1	<25	1	<25
	0	5.1	1.7	>450	2	<25	1	<25
	0	10.2	2.2	>450	3	100	3	<25
	0	17.4	1.4	>450	3	48	3	<25
	17.4	0	1.7	>450	4	<25	2	<25
	17.4	2.5	2.8	>450	1	<25	1	<25
	17.4	5.1	2.1	>450	3	<25	3	<25
Catalíticamente pirodesintegrado	0	0	4.6	305	2	115	2	<25
	0	2.5	8.0	100	1	<25	1	<25
	0	5.1	5.7	225	3	125	2	<25
	0	10.2	5.1	325	3	100	2	<25
	0	17.4	4.7	280	2	120	4	99
	17.4	0	5.5	250	3	76	3	<25
	17.4	2.5	13.0	100	1	<25	1	<25
	17.4	5.1	5.0	390	4	79	3	<25
Catalíticamente reformado	0	0	1.4	>450	4	79	2	<25
	0	2.5	1.5	>450	1	<25	2	<25
	0	5.1	2.4	>450	2	140	2	<25
	0	10.2	2.7	>450	3	150	3	<25
	0	17.4	2.5	>450	4	81	4	<25
	17.4	0	0.8	>450	3	38	3	<25
	17.4	2.5	1.5	>450	2	<25	2	<25
	17.4	5.1	0.9	>450	4	61	3	48

288149



-11-

- ✓ Residuo disolvente lavado
- & 1 sin corrosión visible
- 2 corrosión muy ligera
- 3 corrosión ligera
- 5. 4 corrosión ligera y extensa

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente Británica, presentada con fecha 6 de junio de 1.962,
- 10.
15. nº 21956/62, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA DISMINUCION DE LA CORROSION"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

- 1ª - Procedimiento para la disminución de la corrosión producida en depósitos de almacenamiento, tubos, válvulas y similares, por líquidos industriales utilizados en la industria petrolera,
25. tales como dibromuro de etileno, plomo-alkilos, gas-oil, aceite residual, fueloil y gasolina, caracterizado por añadirse epiclorhidrina a los líquidos industriales citados.

30. 2ª - Procedimiento, según reivindicación

288149



-12-

ción 1ª, caracterizado por añadirse al líquido hasta 1 volumen % de epiclorhidrina.

5. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por añadirse acetato de butilo terciario o acetato de isobutilo, junto con la epiclorhidrina.

10. 4ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la epiclorhidrina se añade a una mezcla de dibromuro de etileno con un plomo-alkilo tal como plomo tetraetilo, plomo-tetrametilo y mezclas adecuadas de estos, bien reaccionadas químicamente entre sí o físicamente mezcladas, y esta mezcla se agrega a la gasolina.

15. 5ª - Procedimiento, caracterizado por utilizarse una mezcla de un líquido industrial usado en la industria petrolera, y una pequeña cantidad, por ejemplo hasta el 1% en volumen, de epiclorhidrina, para disminuir la corrosividad del líquido.

20. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque el líquido industrial es dibromuro de etileno y contiene preferiblemente de 0,1 a 0,5% en volumen de epiclorhidrina.

25. 7ª - Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque el líquido industrial es un agente antidetonante para la gasolina, que contiene dibromuro de etileno y un plomo-alkilo, por ejemplo plomo-tetraetilo, o plomo-tetrametilo.

30. 8ª - Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado por contener también una peque-

288149



-13-

ña cantidad de acetato de isobutilo o acetato de butilo terciario.

5. 9ª - Procedimiento según reivindicación 5ª, caracterizado porque el líquido industrial es gasolina, gasoil o fueloil.

10. 10ª - Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque el líquido industrial es gasolina que contiene un plomo-alkilo como agente antidetonante y dibromuro de etileno como "lavador".

11ª - Procedimiento para la disminución de la corrosión, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 MAY 1933
THE ASSOCIATED OTEEL COMPANY LIMITED,

S. J. GARCIA ALONSO Y FERRER
S. S.