

329868

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 4 de Agosto de 1.966, con el número 329.868  
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en  
33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:  
"PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA AGRESIVIDAD DE LOS HIDRO-  
CARBUROS CLORADOS FRENTE A METALES Y ALEACIONES"

=====

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para reducir la agresividad de los hidrocarburos  
clorados, en particular del tricloroetileno y del perclo-  
roetileno, frente a metales por adición de un inhibidor  
de corrosión. Se refiere también a los hidrocarburos clo-  
rados que contienen un inhibidor de corrosión, obtenidos  
por aplicación del procedimiento.

Se sabe que los hidrocarburos clorados, en



contacto con el oxígeno, se degradan formando cloruro de hidrógeno y diversos compuestos orgánicos cuya presencia puede causar graves inconvenientes durante el almacenaje o la utilización. Esta degradación es catalizada por diversos factores tales como la luz, la temperatura o la presencia de ciertas sales metálicas. En ciertas condiciones, especialmente en presencia de humedad, los productos de oxidación de los hidrocarburos clorados pueden ejercer una acción corrosiva sobre los metales y aleaciones con los cuales entran en contacto.

Se puede llegar a reducir la degradación, y por tanto la acción corrosiva de los hidrocarburos clorados, añadiéndoles, de manera conocida, uno o varios estabilizadores. Así, se ha propuesto utilizar como estabilizantes pequeñas cantidades de alcoholes de productos básicos inorgánicos u orgánicos, de fenoles o de compuestos epoxídicos. Ciertas mezclas de estabilizantes permiten obtener un resultado superior a la suma de los efectos estabilizantes de los componentes. Este efecto de sinergia puede particularmente producirse con la ayuda de mezclas estabilizantes que comprenden:

- Un compuesto epoxídico y fenol (Patente belga 562.288).

- Un compuesto epoxídico, fenol y anilina o un pirrol (Patente belga 563.604).

- Un alcohol, un fenol y, eventualmente, anilina o un pirrol (Patente belga 563.368).

- Un pentanol primario y una base nitrogenada (Patente belga 571.104).

- Una mezcla de fenoles, uno al menos de los



cuales pertenece al grupo de los ortodifenoles (Patente belga 628.386).

5 Sin embargo, puede suceder, por ejemplo después de un contacto prolongado, tal como el resultante del almacenaje, que la eficacia de los estabilizantes no sea suficiente para impedir la corrosión de las cubas. En semejante caso, el inconveniente es doble, pues ha de temerse no solamente la degradación del material sino también la impurificación de los hidrocarburos clorados.

10 La solicitante ha encontrado que se puede reducir en una medida muy sensible la corrosión de los metales y aleaciones por los hidrocarburos clorados tales como el tricloroetileno o el percloroetileno añadiéndoles, a título de inhibidor de corrosión, una pequeña cantidad de un sulfonato de petróleo de fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{(2n-10)}\text{SO}_2\text{Zx}^A$  en la cual n es un número comprendido entre 20 y 15 30 y A representa un metal alcalino o alcalino-térreo de valencia x o una amina. Los "PETRONATES", fabricados por SONNEBORN CHEMICAL AND REFINING CORPORATION (New York), 20 constituyen ejemplos de compuestos utilizables según la invención; entre ellos, el "PETRONATE BASICO DE BARIO" se ha revelado particularmente eficaz.

25 La dosis de sulfonato de petróleo a utilizar puede variar entre 0,05 y 1 g por litro de hidrocarburo clorado; la dosis de 0,1 g por litro es, en general, recomendada.

30 La eficacia de los agentes inhibidores que constituyen el objeto de la presente invención puede demostrarse por ensayos de corrosión efectuados en las condiciones siguientes.



Se toman unas probetas de 50 x 12 x 1,5 mm. de una chapa de acero Thomas que tiene la composición siguiente, en % :

	C	P	S	Mn	Si	Cu	Al	N
5	0,04	0,011	0,026	0,32	0,007	0,092	0,002	0,018

Se abre en estas probetas un agujero de suspensión de 6 mm. de diámetro.

Estas probetas son decapadas en frío durante 30 segundos en ácido nítrico de 210 g de  $\text{HNO}_3$ /Kg, después neutralizadas en una solución saturada de carbonato de sosa, enjuagadas y secadas. Son entonces molidas con una muela blanda de carborundo. Durante la conservación en desecador son separadas por plaquitas intercalares de poli (cloruro de vinilo). Finalmente, antes del empleo las probetas son desengrasadas por paso por dos baños de percloroetileno hirviendo, un paso por percloroetileno frío y un último paso por vapores de percloroetileno.

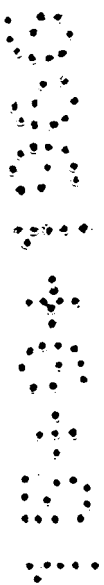
El ensayo propiamente dicho se hace en tricloroetileno a la temperatura ambiente y con iluminación natural, pero, sin embargo, a cubierto de sol. El volumen de reactivo utilizado es de  $40 \text{ cm}^3$ . Este reactivo está contenido en un recipiente cilíndrico de vidrio de 23 mm. de diámetro y de 195 mm. de altura, a su vez colocado en un tubo concéntrico de 38 mm. de diámetro y de 245 mm. de altura, que contiene alrededor de  $50 \text{ cm}^3$ . de agua. Este segundo tubo está cerrado por un tapón de vidrio esmerilado que lleva un gancho de suspensión de tal longitud que la probeta de acero sea semi-sumergida en el tricloroetileno. Para que se alcance el equilibrio entre la humedad del aire y la del reactivo, las probetas no son colocadas



hasta después de dos días de acondicionamiento.

Al final del ensayo, las probetas son decapadas catódicamente con una densidad de corriente de  $10 \text{ A/dm}^2$ ; el electrolito es una solución de ácido sulfúrico 5 N a 60-65°C con una adición de  $10 \text{ cm}^3$  de formol del 40% por litro. Las pérdidas de peso de las probetas, después de una semana de contacto son expresadas en  $\text{g/m}^2$ .

5



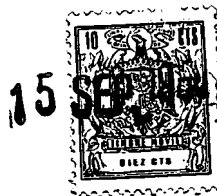
I  
N  
S  
T  
I  
T  
U  
T  
O  
N  
A  
C  
I  
O  
N  
A  
L  
D  
E  
P  
E  
T  
R  
O  
L  
E  
O  
S

TABLA 1

Influencia de los sulfonatos de petróleo sobre la corrosión del acero por el  
tricloroetileno

Ensayo Nº	Inhibidor dosis 100 mg/L	Naturaleza	Pérdida de pe- so g/m <sup>2</sup> des- pués de 1 se- mana
1	Nada		68,73
2	Petronate básico de bario		4,05
3	Petronate CR	Constituyente principal: C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> SO <sub>3</sub> Na	4,97
4	Petronate básico de calcio		5,51
5	Petronate L	Constituyente principal: C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> SO <sub>3</sub> Na	5,74
6	Petronate HL	Constituyente principal: C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> SO <sub>3</sub> Na	6,88
7	Petronate neutro de calcio		7,19
8	Petronate K	Constituyente principal: C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> SO <sub>3</sub> Na	6,65
9	Petronate neutro de bario		10,02
10	Petronate de amina de colo- fonia		25,79





El poder inhibidor de los productos de adición puede calcularse en % por la fórmula:

$$\text{Poder inhibidor} = 100 \frac{A - B}{B}$$

5 En la cual A y B representan las velocidades de corrosión respectivas en ausencia y en presencia de inhibidor.

Se ve que, con excepción de los dos últimos productos ensayados, el poder inhibidor de los Petronates es del orden de 90% o más.

10 Los resultados de la tabla 1 se refieren al tricloroetileno industrial. Los datos relativos a la corrosión son evidentemente influenciados por la elección de los estabilizantes incorporados al hidrocarburo clorado; de todas maneras, la adición de un inhibidor según la invención aminora muy sensiblemente la corrosión. Esto se desprende de los datos de la tabla 2 para los cuales se ha utilizado la misma prueba que antes, pero sumergiendo completamente las probetas de acero en el tricloroetileno. 15 Los ensayos 11 a 16 han sido realizados por parejas con tres calidades diferentes de tricloroetileno industrial desestabilizado y después reestabilizado, de conformidad con la fórmula indicada; resulta de ello que los datos relativos al poder inhibidor deben ser calculados comparando los resultados obtenidos para los mismos productos (en 20 ensayos 11 y 12, 13 y 14, 15 y 16) 25



TABLA 2

Acción inhibidora del Petronate básico de bario sobre la corrosión del acero por el tricloroetileno en presencia y en ausencia de estabilizantes

Ensayo No.	11	12	13	14	15	16
Inhibidor:						
Petronate básico de bario	-	100	-	100	-	100
Estabilizantes:						
Fenol, g/Kg	0,10	0,10	0,108	0,108	0,119	0,119
Timol	0,03	0,03	0,044	0,044	0,029	0,029
Epíclorhidrina	4,3	4,3	3,8	3,8	4,4	4,4
Pérdidas de peso, g/m <sup>2</sup>	16,1	0,3	51,3	0,8	45,1	0,5
Poder inhibidor	-	98	-	98	-	98





Ensayos semejantes han sido efectuados para evaluar la eficacia inhibidora del Petronate básico de bario en percloroetileno conteniendo diversos tipos de estabilizantes. Las probetas eran sacadas de una chapa de acero Thomas, de la composición siguiente, en %:

5

C	P	S	Mn	Si	Cu	Al	N
0,05	0,028	0,023	0,31	≤0,004	0,012	0,002	0,006

Sus dimensiones eran de 50 x 12 x 3 mm. En lugar de ser decapadas en frío en ácido nítrico, fueron cepilladas en 0,4 mm. sobre cada cara.

10

Ciertos ensayos se han realizado con probetas semi-sumergidas, otros con probetas completamente sumergidas.

15

Como las pérdidas en peso después de una semana eran relativamente pequeñas, los ensayos se prolongaron hasta cuatro semanas.

La tabla 3 presenta los resultados obtenidos



TABLA 3

Corrosión del acero dulce por el percloroetileno. Acción inhibidora del Petronate básico de bario

Ensayo N°.	17	18	19	20	21	22	23	24
Estabilizantes, mg/L								
Alcohol amílico	500	500	500	500				
α Picolina	100	100						
Fenol	20	20	20	20	50	50	50	50
Timol					50	50	50	50
Trietilamina							5	5
Inhibidor, mg/L		100	0	100	0	100	0	100
Petronate básico de bario	0	100	0	100	0	100	0	100
<b>ENSAYOS CON PROBETAS SEMI-SUMERGIDAS</b>								
Pérdidas de peso, g/m <sup>2</sup>								
Después de 7 días	4,0	2,5	3,8	2,9	4,4	3,8	11,8	6,4
Después de 28 días	13,2	2,3	18,1	4,1	11,6	4,0	48,7	11,1
Poder inhibidor, %								
Después de 7 días		37		23		13		46
Después de 28 días		82		77		65		77





TABLA 3 (Cont.)

Ensayo No.	17	18	19	20	21	22	23	24
<u>ENSAYOS CON PROBETAS SUMERGIDAS</u>								
Pérdidas de peso, g/m <sup>2</sup>								
Después de 7 días	4,6	0,3	6,7	1,0	6,9	2,8	17,1	6,3
Después de 28 días	20,8	1,0	40,8	1,4	36,5	3,1	50,4	8,6
Poder inhidor, %								
Después de 7 días		94		85		59		64
Después de 28 horas		95		96		91		82

15





Aunque los ensayos descritos en la memoria  
hayan sido efectuados con Petronates de la Sociedad  
SONNEBORN, la invención no está en modo alguno limitada a  
los productos de esta Firma, sino que se extiende al em-  
5 pleo de todos los sulfonatos de petróleo que respondan a  
las características precisadas anteriormente.

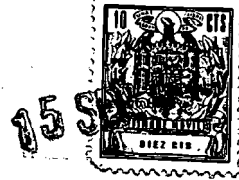
De la misma manera la invención se aplica a  
los hidrocarburos clorados tales como el tricloroetileno  
y el percloroetileno que contienen estabilizantes o siste-  
mas estabilizantes distintos de los mencionados anterior-  
mente a título de ejemplos ilustrativos.

La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en Bélgica, el 5 de Agosto de 1.965, bajo el  
número 667.910, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

20 1ª.- Procedimiento para reducir la agresivi-  
dad de los hidrocarburos clorados tales como el tricloroe-  
tileno y el percloroetileno frente a metales y aleaciones  
por adición de un inhibidor de corrosión, caracterizado  
24 porque el inhibidor utilizado es un sulfonato de petróleo



de fórmula general  $\left[ C_n H_{(2n-10)} SO_3 \right] x^A$ , en la cual n es un número comprendido entre 20 y 30 y A designa un metal alcalino o alcalino-térreo de valencia x o una amina.

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el inhibidor se utiliza en la dosis de 0,05 a 1 g por litro de hidrocarburo clorado.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el inhibidor utilizado es un sulfonato de petróleo básico de bario.

10

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la dosis de inhibidor empleada es la alrededor de 0,1 g por litro de hidrocarburo clorado.

15

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los hidrocarburos clorados contienen ya uno o varios estabilizantes.

6ª.- Procedimiento para reducir la agresividad de los hidrocarburos clorados frente a metales y aleaciones.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

15 SEP. 1966

P. A.

Alberto de Eizabury  
Por Eizabury