

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 468.254	10 AI
21	22 FECHA DE PRESENTACION 27.3.78	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
782.156 782.159	28.3.77 28.3.77	EE.UU. "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "METODO PARA ESTABLECER UNA CONCENTRACION QUE INHIBE LA CORROSION DE HIERRO Y ACERO POR DIOXIDO DE CARBONO"		
71 SOLICITANTE (S) THE DOW CHEMICAL COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES) Robert George Asperger y Robert Charles Clouse		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.572)		

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a una nueva composición útil para evitar la corrosión por los disolventes usados en el tratamiento de corrientes de gases ácidos, y al disolvente inhibido.

5 El acondicionamiento de gases naturales y sintéticos absorbiendo los gases ácidos tales como el CO_2 , H_2S , COS y HCN en una disolución absorbente ha sido práctica industrial durante muchos años. Son ejemplos los gases tales como el gas de alimentación de una fábrica de amoníaco, el gas natural, y los gases de combustión. Para 10 este fin se han usado disoluciones acuosas de diversos compuestos, tales como alcanolaminas, sulfolano (1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno), carbonato de potasio, y mezclas de dos o más de éstos. El agua puede sustituirse parcial o totalmente por un glicol. Todos estos sistemas adolecen 15 de la corrosión del equipo metálico, que puede estar causada por productos de degradación del absorbente, por componentes ácidos, o por productos de reacción de estos componentes ácidos con el absorbente. Por ejemplo, aunque la 20 alcanolamina acuosa no es por si misma particularmente corrosiva para el equipo de hierro y acero, se hace muy corriente cuando hay presente CO_2 y pequeñas cantidades de H_2S disueltos, y particularmente cuando está caliente. Para combatir este problema, se han usado diversos compuestos de metales, sólo o en combinación con otros compuestos, como inhibidores de corrosión, por ejemplo, compuestos de arsénico, antimonio y vanadio. Aunque tales compuestos metálicos son inhibidores de corrosión eficaces, tienen las desventajas de una baja solubilidad en la mayoría 25 de las disoluciones acondicionadoras de gases, y de una 30

toxicidad relativamente alta. Esta última propiedad es particularmente indeseable, ya que afecta tanto al manejo del disolvente como la eliminación de material residual. Además son ineficaces en presencia de H_2S .

5

10

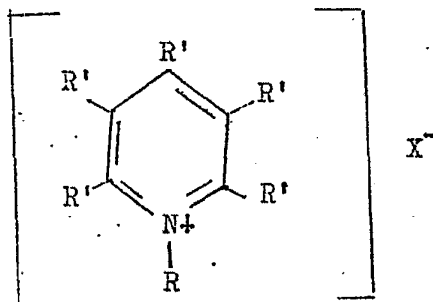
15

Los problemas de toxicidad y corrosión descritos anteriormente se han resuelto sustancialmente por medio de la presente invención, que es un método para inhibir la corrosión de hierro y acero por el dióxido de carbono, y opcionalmente por pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno, en líquidos de acondicionamiento de gases, caracterizado por añadir al líquido una concentración inhibidora de una combinación de una parte en peso de una sal de piridinio cuaternario, y (1) de 0,001-10 partes de un tiocompuesto que es un tiocianato en agua, un sulfuro soluble en agua, o una tioamida orgánica, ó (2) de 0,01-10 partes de una alcoholen-poliamina inferior, una poli-alcoholen-poliamina correspondiente, o una mezcla de las mismas, conteniendo las unidades de alcoholeno de 2 a 3 átomos de carbono.

20

Esencialmente es utilizable en la invención cualquier sal de piridinio que sea estable en la disolución de acondicionamiento de gas. Preferiblemente, esta sal tiene la fórmula

25

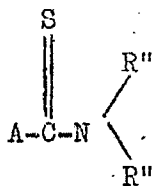


30

donde R es un radical alcohilo de 1-20 átomos de carbono, un radical bencilo, o un radical bencilo alcohilado en el que el anillo aromático tiene uno o más sustituyentes de alcohilo con un total de 1-20 átomos de carbono, cada R" es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo de 1-6 átomos de carbono, y X es cualquier radical aniónico conveniente tal como halogenuro, sulfato, acetato o nitrato. En la fórmula general anterior, X es preferiblemente un átomo de bromo o cloro, y lo más preferiblemente bromo.

Los mejores resultados se obtienen cuando al menos uno de los R" representa un radical alcohilo, y se ha encontrado una inhibición particularmente buena cuando el anillo de piridina tiene múltiples sustituyentes de alcohilo. Preferiblemente, R es un radical alcohilo superior de alrededor de 10-18 átomos de carbono.

El tiocompuesto en la combinación de inhibidor es preferiblemente un tiocianato soluble en agua; tal como un tiocianato de metal alcalino, o, lo más preferible, tiocianato de amonio. También puede ser una tioamida orgánica, y esencialmente es utilizable cualquiera de tales compuestos. Esta clase de compuestos incluye tiourea, una politiourea, un derivado de las mismas sustituido por hidrocarburo, o una tioamida que tiene la fórmula



donde A es un radical de hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono o un radical piridilo, y cada R" es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo de 1-3 átomos de carbono.

Las tioamidas tales como la tiourea, 1,2-dietiltiourea, propiltiourea, 1,1-difeniltiourea, tiocarbamilida, 1,2-dibutiltiourea, ditiobiourea, tioacetamida, tionicotinamida y tiobenzamida son representativas de esta clase. Otros tiocompuestos utilizables son los sulfuros solubles en agua tales como el sulfuro de amonio, un sulfuro de metal alcalino, o el correspondiente sulfhidrato, incluyendo H_2S .

Aunque cualquier cantidad importante de la combinación de la sal de piridinio y el tiocompuesto dará cierto grado de inhibición de la corrosión, usualmente se requiere al menos alrededor de 100 partes por millón de concentración de la combinación en la disolución de acondicionamiento de gases, para proporcionar una protección práctica. Más de alrededor de 2.000 ppm de la combinación inhibidora da usualmente poca o ninguna protección adicional. Tanto el tiocompuesto como la sal de piridinio sólo no dan inhibición alguna, o sólo una inhibición parcial. Parece ser que usualmente se necesita muy poco tiocompuesto en presencia de la sal de piridinio, habiéndose encontrado sin embargo, que concentraciones tan bajas como una parte por millón de tiocompuesto, en presencia de 50-100 partes por millón de sal de piridinio dan una inhibición eficaz en algunos casos. Usualmente se encuentra aproximadamente el grado máximo obtenible con una combinación particular cuando la concentración del tiocompuesto alcanza una concentración de 10-100 partes por millón. Parece que concentraciones más altas de este componente ofrecen poco o ningún provecho adicional en la mayoría de las condiciones, pero pueden ser de ayuda cuando la con-

centración de sal custernaria esté a un nivel desproporcionadamente alto.

5 Por otro lado, se ha encontrado que se requiere al menos alrededor de 50 partes por millón, y preferiblemente 100-1000 partes de la sal de piridinio, para obtener resultados óptimos. Para cada combinación, parece que hay un grado máximo de inhibición a un nivel particular en los intervalos preferidos descritos anteriormente, y las concentraciones superiores de cualquiera de los componentes, o de los componentes combinados, dan poca protección adicional, si dan alguna. En muchos casos, parece que las concentraciones superiores causen un ligero descenso en el grado de inhibición después de haberse alcanzado el máximo.

15 El componente de poliamida incluye etilendiamina, propilendiamina, las diversas formas polímeras de éstas, tales como la tetrtilen-pentamina, hexaetilén-heptamina, tripropilentetramina, dipropilentriamina, los compuestos de peso molecular superior del mismo tipo, y también los polímeros estrechamente relacionados de etilaminina y propilaminina, así como mezclas de cualquiera de ellas, incluyendo polialcohilén-poliaminas que contienen grupos etileno y propileno mezclados. Estas poliaminas de cadena recta y cadena ramificada pueden tener pesos moleculares de hasta varios cientos de miles. La expresión polialcohilén-poliamina se usa aquí con el significado de todas estas formas polímeras y sus mezclas. Se prefieren las polietilén-poliaminas, particularmente las que tienen un peso molecular promedio de alrededor de 100-1000.

30 Aunque cualquier cantidad significativa de

la combinación de la sal de piridinio y la poliamina dará cierto grado de inhibición de la corrosión, usualmente se requiere al menos alrededor de 100 partes por millón de concentración de la combinación, en la disolución de acondicionamiento de gas, para aportar una protección práctica. Tanto la poliamina como la sal de piridinio sólo no darán inhibición alguna, o sólo una inhibición parcial. Se observa que usualmente se necesita relativamente poca poliamina en presencia de la sal de piridinio habiéndose encontrado sin embargo, que concentraciones tan bajas como 50 partes por millón de poliamina en presencia de 50-100 partes por millón de sal de piridinio, dan una inhibición eficaz en algunos casos. Usualmente se encuentra aproximadamente el grado máximo de inhibición obtenible con una combinación particular cuando la concentración de la poliamina alcanza un valor de 50-500 partes por millón. Se observa que las concentraciones superiores de este componente aportan poco o ningún provecho adicional.

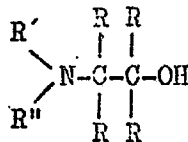
Por otro lado, se ha encontrado que se requieren al menos alrededor de 50 partes por millón, y preferiblemente 100-1000 partes, de la sal de piridinio, para obtener resultados óptimos.

La presente invención proporciona una inhibición eficaz contra la corrosión del hierro y acero por disoluciones de acondicionamiento de gases ácidos que contienen CO_2 y H_2S disueltos, usando concentraciones relativamente bajas de una combinación inhibidora que es fácil de manejar y conveniente de usar. Puede hacerse un concentrado de los compuestos combinados, cuando el tio-compuesto es una tioamida o un sulfuro, en alcanolamina

acuosa, glicol acuoso, o alcohol inferior, y este concentrado puede añadirse al disolvente de tratamiento de gas según se requiera para completar o mantener una concentración deseada. Como los tiocianatos tienden a reaccionar al estar en reposo con la sal cuaternaria, formando un producto menos activo, difícilmente soluble, lo mejor es añadir estos tiocompuestos por separado a la disolución de tratamiento de gases, formando así la combinación in situ a una dilución superior.

Cuando el coinhbidor es una poliamina, cualquier concentrado ha de contener alrededor de 0,01-10 partes de poliamina por parte de sal de piridinio, y el más preferido es un concentrado que contiene 0,1-1 parte en peso de poliamina por parte de sal.

Esta combinación inhibidora es particularmente útil en disoluciones acuosas de alcanolaminas inferiores conocidas como disolventes de depuración de gases ácidos. Las alcanolaminas preferidas pueden definirse como aquéllas que tienen la fórmula



donde R' y R'' representan independientemente hidrógeno ó -CR₂CR₂-OH, y donde cada R puede ser hidrógeno o un radical alcoholilo de 1-2 átomos de carbono. Son alcanolaminas representativas la etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina y N-metildietanolamina. Las alcanolaminas relacionadas con ellas que son útiles como absorbentes de gas ácido son el Me-

thicol (3-dimetilamino-1,2-propenodiol y la diglicolamina (2-(2-aminoetoxi)etanol). Otros absorbentes de tratamiento de gases en los que esta combinación inhibidora es eficaz incluyen el sulfolano (1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno) y el carbonato de potasio acuoso. Estos absorbentes pueden emplearse solos o en combinaciones de dos o más, usualmente en disolución acuosa, aunque el agua puede sustituirse parcial o totalmente por un glicol.

La combinación inhibidora de esta invención es eficaz también para inhibir la corrosión de hierro y acero por una disolución de tratamiento de gases que contiene CO_2 y H_2S cuando el H_2S está presente en la disolución en una concentración limitada, de hasta 500 ppm, por ejemplo, y preferiblemente no más de alrededor de 150 ppm. La combinación inhibidora es, pues, de una aplicabilidad más amplia que muchos inhibidores conocidos que no son eficaces en presencia de H_2S disuelto.

Procedimiento de ensayo

Se midió la corrosión de acero suave por disoluciones acuosas de alcanolamina saturadas con CO_2 durante 7 horas a 10-20°C, a temperaturas elevadas y presión moderada. Frascos con tapa no apretada, cada uno con 120 ml de disolución de ensayo, y una probeta de acero suave de 2,54 cm 6,35 cm x 0,16 cm, totalmente sumergida, se pusieron en un filtro de presión modificada durante un período de 16-18 horas, a 125°C y a 2,8 kg/cm², si no se especifica otra cosa. El disolvente de ensayo era etanolamina acuosa al 30% en peso, si no se indica otra cosa. Las probetas de acero se limpiaron previamente con HCl 5N por

inmersión durante 30 minutos a temperatura ambiente, y
 después se lavó con agua y jabón, se enjuagó con agua,
 después con acetona, y se secó por aire. Se ensayaron al
 menos dos frascos de cada disolución de ensayo en cada ex-
 perimento, juntamente con tres frascos de disolución que
 no contenía inhibidor, que sirvieron como testigos. Des-
 pués del ensayo se usó el mismo procedimiento de limpieza,
 salvo a que el tratamiento con HCl fué de 15 minutos con
 HCl 5N inhibido con un inhibidor comercial del HCl, para
 eliminar cualquier depósito de corrosión. Se calcularon
 el grado de corrosión y la eficacia de la inhibición se-
 gún las fórmulas siguientes, usando la pérdida media de
 peso de las probetas de ensayo:

Grado de corrosión, en cm/año =

$$= 0,0254 \times \frac{534 \times \text{pérdida de peso de la probeta, mg}}{(\text{densidad de la probeta, g/cc}) (\text{superficie de la misma, cm}^2) \times 6,45 (\text{horas})}$$

% de inhibición =

$$= \frac{\text{Grado de corrosión de los testigos} - \text{grado de corrosión de las probetas}}{\text{Grado de corrosión de los testigos}} \times 100$$

Preparación de sales cuaternarias

Las sales de piridinio cuaternario usadas en
 las composiciones inhibidoras se prepararon calentando una
 mezcla del compuesto de piridina con halogenuro de alcohol-
 lo o halogenuro de bencilo en exceso a 90°C durante dos
 horas. La mezcla de reacción se enfrió después y la sal
 cuaternaria se recuperó en forma de un precipitado sólido
 o líquido viscoso.

Las composiciones inhibidoras se añadieron a

la etanolamina acuosa en forma de disolución en una pequeña cantidad de etilenglicol o alcohol isopropílico acuosos al 60% en peso.

5

Ejemplo 1

10

15

La sal cuaternaria de piridinio usada en estos ensayos era el producto de reacción de bromuro de tetradecilo y colas de destilación de alcoholpiridina de alto punto de ebullición (HAP). Estas colas de destilación procedían de procedimientos de fabricación de diversas piridinas sustituidas por alcohol inferior en las que la mayoría de los componentes eran piridinas con múltiples sustituyentes de alcohol, particularmente grupos metilo y etilo. Esta sal cuaternaria mixta se sometió a ensayo en combinación con NH_4SCN , tioacetamida, tiourea, tionicotinamida y tioisonicotinamida, a las diversas concentraciones que se indican.

20

25

30

<u>Tiocom</u> <u>puesto</u>	<u>Concentración, ppm en peso</u>		<u>% de inhibición</u>
	<u>Sal cust.</u>	<u>Tio compuesto</u>	
NH_4SCN	100	10	82,5
	100	25	86,8
	500	25	91,6
	500	50	93,9
Tioacetamida	100	25	88,3
	100	50	83,2
	500	50	89,5
Tiourea	100	50	72,5
	500	50	77,6
Tionicotina mida	100	25	92,2
	100	50	92,2
Tioisonico- tinamida	100	25	92,2
	100	50	92,2

Ejemplo 2

Se sometieron a ensayos de inhibición, como se ha descrito antes, combinaciones de tiourea con cloruro de bencilpiridinio y con cloruro de dodecibencil-alcoholpiridinio (preparado a partir de las colas de destilación de alcoholpiridina descritas en el Ejemplo 1). Se sometió a ensayo también una combinación de cloruro de dodecibencil-alcoholpiridinio con tioacetamida.

Cloruro de piridinio	Concentración, ppm en peso Sal cust.	Tiourea	% de inhibición
Bencilo	1000	Cero	11,1
	1000	25	30,2
Dodecibencilo	1000	Cero	66,6
	1000	1	89,7
	1000	5	90,3
Dodecibencilo	1000	1 *	91,5
	1000	5 *	90,6
	1000	25 *	90,6

* El tiocompuesto era tioacetamida.

Ejemplo 3

Se sometieron a ensayo como inhibidores sales cuaternarias preparadas a partir de diversos bromuros de alcohol superior y colas de destilación de alcoholpiridina, con y sin NH_4SCN como en los ejemplos anteriores.

Bromuro de piridinio	Concentración, ppm en peso		% de inhibición
	Sal cuat.	NH ₄ SCN	
Dodecilo	100	Cero	7,2
	100	50	64,4
	500	100	73,1
Cetilo	100	Cero	-34,4
	100	50	59,7
	500	100	62,3
Octadecilo	100	Cero	-14,3
	100	50	43,8
	500	100	53,9

Ejemplo 4

Se sometieron a ensayo como inhibidores sales cuaternarias preparadas haciendo reaccionar bromuro de tetradecilo con diferentes alcoholpiridinas, en combinación con NH₄SCN, por el procedimiento antes descrito.

20

25

30

Alcoholpiridina	Concentración, ppm en peso		% de inhibición
	Sal cust.	NE, SCN	
2-metil	100	50	27,0
3-metil	1000	nada	54,5
	1000	50 ^{3E}	88,8
2-etil	50	50	3,2
	100	50	31,1
3-etil	100	50	83,7
	500	50	93,6
2,4-dimetil-	100	50	83,9
	500	50	83,7
3,5-dimetil	100	50	60,8
	500	50	73,3
5-etil-2-metil-	100	50	82,5
	500	50	90,9
3-etil-4-metil-	100	50	88,1
	100	100	89,9
	500	100	95,7
2,4,6-trimetil	100	50	73,5
	500	50	84,9

^{3E} El tiocompuesto era tioacetamida

Ejemplo 5

La sal de amonio cuaternario del Ejemplo 1.

(bromuro de tetradecil-alcoholpiridinio) se sometió a ensayo en combinación con NH_4SCN como antes, excepto por el uso de etanolamina acuosa al 35% en peso. También se hicieron ensayos en blanco como comparación.

		Concentración, ppm en peso		
	Sal cuat.	NH_4SCN	% de inhibición	
5		100	nada	-24,2
		1000	nada	-36,9
		nada	100	- 8,4
10		nada	500	-20,2
		50	25	39,3
		50	500	26,4
15		100	25	83,5
		100	50	94,5
		100	500	92,3
		500	10	87,4
20		500	50	92,6
		500	100	96,4
		500	500	92,0
		1000	25	81,0
25		1000	50	87,6
		1000	100	89,2
		1000	500	89,5

Ejemplo 6

30

La misma sal cuaternaria descrito en los

Ejemplos 1 y 5 se sometió a ensayo como anteriormente, en combinación con NH_4SCN a diversas concentraciones, usando etanolamina acuosa al 15% en eso como disolvente de ensayo.

Sal cuat.	Concentración, ppm en peso	
	NH_4SCN	% de inhibición
50	10	68,3
50	50	91,9
50	500	95,9
100	10	96,4
100	50	95,8
100	500	96,2
500	10	93,2
500	50	93,3
500	500	94,8
1000	10	89,0
1000	50	87,6
1000	500	91,7

Ejemplos 7-10

La sal cuaternaria descrita en los Ejemplos 1 y 5-6 se sometió a ensayo en combinación con NH_4SCN como antes, usando varias disoluciones que contenían alcanolamina acuosa como disolvente de ensayo.

Concentración, ppm en peso		Disolvente	Corrosión mm/año	% de inhibición
Sal. cust.	NH ₄ SCN			
---	---	70% TEA ¹	0,26	---
100	50	"	0,02	92,6
500	100	"	0,02	93,1

---	---	50% DEA ²	0,36	---
100	50	"	0,02	93,7
500	100	"	0,03	90,4

---	---	60% DEA ²	0,69	---
100	50	"	0,02	97,6
500	100	"	0,03	96,1

---	---	Mixto ³	0,48	---
100	---	"	0,07	86,5
500	---	"	0,05	89,4
100	50	"	0,04	91,8
500	100	"	0,04	92,1

1-TEA = trietanolamina, en peso

2-DEA = dietanolamina, en peso

3-Mixto = 45% de diisopropanolamina, 35% de sulfoleno, 20%
de agua, en peso.

Ejemplo 11

Se sometieron a ensayo combinaciones de bromuro de tetradecil-alcoholpiridinio y NH₄SCN en etanolamina acuosa al 30% en peso saturada con CO₂ y que contenía 100 ppm en peso de ión sulfuro añadido en forma de sulfuro de amonio, en condiciones de ensayo por lo demás como se han des

crito/anteriormente.

	Concentración, ppm		% de inhibición
	Sal cuát.	NH ₄ SCN	
5	100	----	76,5
	500	----	94,1
	100	50	76,6
	500	50	89,2
	100	100	77,1
	500	100	93,3

10

En los ensayos anteriores, el sulfuro de amonio presente en la disolución de alcanolamina para simular la presencia de H₂S sirvió como tiocompuesto, y por lo tanto la sal cuaternaria era activa incluso en ausencia de NH₄SCN.

15

Ejemplos 12-17

20

En los ejemplos siguientes, las sales cuaternarias se prepararon como en los Ejemplos 1-11 y se usó el mismo procedimiento de ensayo, excepto en que se añadió un equivalente de H₂S a la alcanolamina acuosa.

25

El H₂S se añadió a la alcanolamina acuosa saturada con CO₂ en forma de una cantidad de (NH₄)₂S acuoso suficiente para suministrar iones sulfuro y sulfhidrato en concentraciones aproximadamente iguales que las que daría la concentración de H₂S enumerada. En los Ejemplos 1-3, el ensayo de inhibición de la corrosión se hizo a 125°C en etanolamina acuosa al 30 por ciento en peso saturada con CO₂ y que contenía el equivalente a 100 ppm, 300 ppm y 500 ppm en peso de H₂S en forma de (NH₄)₂S, respectivamente.

30

Ejemplo 12(100 ppm de H₂S)

	Sal cuat.	Poliamina	Concentración, ppm en peso		% de inhibición
			Sal cuat.	Poliamina	
5	TAPB (1)	PEI-3 (2)	100	--	76,5
			500	--	94,2
			--	100	64,3
			--	500	49,1
			100	100	94,3
10			500	100	95,5
			100	500	94,2

15	TAPB(1)	E-100(3)	--	100	47,5
			--	500	57,7
			100	100	94,9
			500	100	95,2

(1) TAPB = sal de bromuro de tetradecilo de polialcoholpiridinas en colas de destilación de piridina alcoholada con alcohol inferior (HAP). Estas colas de destilación eran de procesos de fabricación de diversas piridinas sustituidas por alcohol inferior en las que la mayoría de los componentes eran piridinas con múltiples sustituyentes de alcohol inferior, particularmente grupos metilo y etilo.

(2) PEI-3 = polietilenimina de alrededor de 300 de peso molecular medio

(3) E-100 = colas de destilación de fabricación de etilendiamina que contienen 85-90% de pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina con algo de tetraetilen-pentamina y pequeñas cantidades de isómeros ramificados y cíclicos y derivados.

Ejemplo 13
(300 ppm de H₂S)

Sal cuat.	Polismina	Concentración, ppm en peso		% de inhibición	
		Sal cuat.	Polismina		
5	TAPB	E-100	100	--	72,6
			500	--	86,0
			1000	--	83,7
			--	100	4,6
			--	500	10,1
			--	100	100
10	TAPB	E-100	500	100	88,7
			100	500	90,1
			100	100	90,8
			500	500	90,1

Ejemplo 14
(500 ppm de H₂S)

Sal cuat.	Polismina	Concentración, ppm en peso		% de inhibición	
		Sal cuat.	Polismina		
15	TAPB	E-100	100	--	57,1
			500	--	84,8
			100	100	89,0
			500	100	88,1
			500	500	91,3
20	TAPB	E-100	100	100	89,0
			500	100	88,1
			100	500	90,1
			500	500	91,3

Los ejemplos 15-17 son esencialmente una repetición de los ejemplos 12-14, usando dietanolamina acuosa al 60% en peso como disolución de etanolamina. Se añadieron cantidades equivalentes de (NH₄)₂S acuoso como antes a la alcanolamina saturada con CO₂, para dar aproximadamente las concentraciones de iones sulfuro y sulfhidrato formados por las cantidades que se indican de H₂S.

Ejemplo 15(100 ppm de H₂S)

5	Sal cuat.	Poliamina	Concentraciones, ppm en peso		% de inhibición
			Sal cuat.	Poliamina	
	TAPB	E-100	100	--	92,8
			500	--	93,6
			1000	--	92,3
			--	100	25,8
			--	500	55,8
10			100	100	96,2
			500	100	96,2

Ejemplo 16(300 ppm de H₂S)

15	Sal cuat.	Poliamina	Concentración, ppm en peso		% de inhibición
			Sal cuat.	Poliamina	
	TAPB	E-100	100	--	88,6
			500	--	90,3
			--	100	49,1
20			--	500	60,2
			100	100	93,2
			500	100	91,8
			100	500	92,6

25

30

Ejemplo 17
(500 ppm de H₂S)

	Sal		Concentración, ppm en peso		% de inhibición
	cuat.	Poliamina	Sal cuat.	Poliamina	
5	TAPB	E-100	100	--	84,0
			500	--	83,2
			1000	--	84,0
			--	100	39,6
			--	500	46,3
10			--	1000	27,6
			100	100	86,6
			500	100	85,5

15 Se encuentra una inhibición de la corrosión eficaz similar cuando la sal cuaternaria de los ejemplos anteriores se sustituye por la misma cantidad de otras sales de piridinio tal como se han definido anteriormente, por ejemplo cloruro de dodecibencil-3-etil-4-metilpiridinio, bromuro de dodecil-alcoholpiridinio (preparado a partir de colas de destilación de alcoholpiridina MAP), bromuro de tetradecil-3-etilpiridinio y bromuro de tetradecil-trimetilpiridinio. Igualmente, se obtienen resultados muy semejantes cuando el componente de poliamina en estos ejemplos se sustituye por la misma concentración de poli-

20 propilenimina de peso molecular medio 500, trietilentetramina, hexapropileneptamina, u otra de las poliaminas definidas antes.

25 Del mismo modo, se obtiene también una inhibición de la corrosión de metales férreos cuando estas

30 combinaciones de sal de piridinio cuaternario-poliamina se

5 mantienen a la concentración descrita en otras disoluciones de acondicionamiento de gas ácido tales como las descritas anteriormente. Por ejemplo, las disoluciones acuosas ó que contienen glicoles de dietanolamina, N-metildietanolamina, diisopropanolamina, y las mezclas de éstas, incluyendo mezclas con sulfolano y otros conocidos disolventes de acondicionamiento de gas, y también el carbonato de potasio acuoso, se protegen todos ellos por medio de estas combinaciones inhibidoras.

10

15

20

25

30

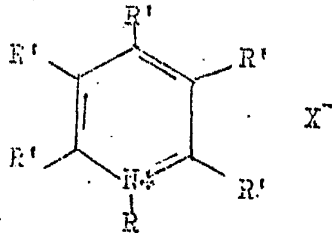
REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Método para establecer una concentración que inhibe la corrosión de hierro y acero por dióxido de carbono, y opcionalmente por pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno, en líquidos de acondicionamiento de gases, caracterizado por las operaciones de preparar una sal de piridinio cuaternario haciendo reaccionar una mezcla de
15 un compuesto de piridina con halogenuro de alcoholilo o halogenuro de bencilo en exceso, bajo calentamiento a 90°C durante dos horas, enfriando la mezcla de reacción y recuperando la sal cuaternaria en forma de un precipitado sólido o líquido viscoso; formular una concentración inhibidora mezclando una parte en peso de la sal de piridinio
20 cuaternario obtenida con (1) 0,001-10 partes de un tiocompuesto que es un tiocianato soluble en agua, un sulfuro soluble en agua, o una tioamida orgánica, ó (2) 0,01-10 partes de una alcoholenepoliamina inferior, una polialcoholenepoliamina correspondiente, o una mezcla de ellas, en las que las unidades de alcoholeno contienen 2-3 átomos de carbono; y añadir la concentración inhibidora al líquido de
25 acondicionamiento de gases, con lo que la solución de tratamiento de gases resultante queda sustancialmente inhibida contra la inducción de corrosión en la unidad de trata-
30

miento de gases.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal de piridinio tiene la fórmula



10 donde R es un radical alcohilo de 1-20 átomos de carbono, un radical bencilo, o un radical bencilo alquilado en el que el anillo aromático tiene uno o más sustituyentes de alcohilo que totalizan 1-20 átomos de carbono; cada R' es un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo de 1-6 átomos de carbono, y X es un radical aniónico.

15 3ª.- Método según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el inhibidor es dicha sal de piridinio y dicho tiocompuesto.

20 4ª.- Método según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el inhibidor es dicha sal de piridinio y dicha alcohilen-poliamina o polialcohilen-poliamina.

5ª.- Método para establecer una concentración que inhibe la corrosión de hierro y acero por dióxido de carbono.

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

P-

Hoja núm. 25

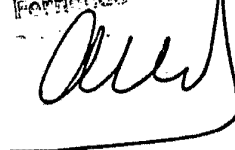
Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02.ENE.1979

P.A.

5

Fernando de Elizaburu



29128
JMM/JAR.