



No. 14-000884- -00000-0000

Fecha: 2014-01-03 14:22:25
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 6

Industria y Comercio

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

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO RESISTENCIA A LA CORROSION MEJORADA
CUANDO SE USAN AGENTES QUELANTES EN EL EQUIPO QUE
CONTIENE CROMO

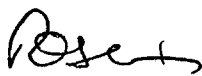
51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE Akzo Nobel Chemicals International B.V.DOMICILIO Amersfoort, Países Bajos74. APODERADO HUMBERTO RUBIO CAMACHO
COD. 413422. BOGOTÁ, D.C., 3 DE ENERO DE 2014

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 14-000884-00000-0000 Fecha: 2014-01-03 14:22:25 Tra. 11 PATENTEIYII Act. 411 PRESENTACION Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Eve: 379 FASENACIONALII Folios: 6
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL –PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☐ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/060952	Fecha 11/06/2012
Publicación Internacional No.		WO/2012/171859	Fecha 20/12/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN MEJORADA CUANDO SE USAN AGENTES QUELANTES EN EL EQUIPO QUE CONTIENE CROMO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
Akzo Nobel Chemicals International B.V.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		No. TELÉFONO	
Stationsstraat 77			
CIUDAD		CORREO ELECTRÓNICO	
NL-3811 MH Amersfoort			
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
		Países Bajos	
PAÍS DE RESIDENCIA			
Países Bajos			
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. DE WOLF		Cornelia Adriana	Países Bajos
2. BOUWMAN		Albertus Jacobus Maria	Países Bajos
3. NASR-EL-DIN		Hisham	Canadá
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
1. Países Bajos			NL-6961 PC Eerbeek Kraaiheide 59
2. Países Bajos			NL-6923 PL Groessen Wethouder Nasslaan 51
3. Estados Unidos de América		Texas 77845	College Station 2911 Colton Place
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
RUBIO CAMACHO		HUMBERTO	C.C. 17'192.062 T.P. 50.007
DIRECCIÓN		No. TELÉFONO	
Carrera 7 # 74-64 Oficina 506		3132408	
CIUDAD		CORREO ELECTRÓNICO	
Bogotá, D.C.		mail@rubiolawyers.com	
PAÍS		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
Colombia			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
Estados Unidos de America		US	61/496,236 13/06/2011
Europa		EP	11172815.0 06/07/2011
Europa		EP	PCT/EP2011/072693 14/12/2011
Europa		EP	PCT/EP2011/072696 14/12/2011
Europa		EP	PCT/EP2011/073042 16/12/2011

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 14- 000020 14- 000021	Fecha 02/01/14 02/01/14
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>		
 FIRMA HUMBERTO RUBIO CAMACHO NOMBRE DEL FIRMANTE 17'192.062 DOCUMENTACIÓN DE IDENTIFICACIÓN 50.007 C.S.J. TARJETA PROFESIONAL			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 21		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 14		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 5		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☒ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS	
Dependencia: 2020		Fecha: <u>2014</u> / <u>01</u> / <u>03</u> AAAA MM DD	
		Recorrido: 03	
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:		Planilla:	

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	14-884	0	7
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
7	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones: Folio #3 es CD. El CD contiene 4 Archivos en total: 4 Archivos PDF los cuales fueron procesados. Yenny

**HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA.
ABOGADOS**

PODER

POWER OF ATTORNEY

El abajo firmado, en nombre y representación de

The undersigned, in the name and on behalf of

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.

Domiciliado en:

with domicile at:

**Stationsstraat 77,
NL-3811 MH Amersfoort
The Netherlands**

por el presente conferimos poder amplio y suficiente a HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL TERZANI y/o ALVARO DIAZ LOZANO domiciliados en Bogotá, Colombia, para solicitar de las oficinas y autoridades correspondientes la obtención de registros, renovaciones, traspasos y en general todo lo relacionado con el mantenimiento, obtención y protección de sus marcas de fábrica, marcas colectivas, marcas de certificación, denominaciones comerciales, marcas de comercio, patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, nombres de dominio, licencias sanitarias, derechos de autor, inscripción de licencias para explotación de derechos patrimoniales en obras de propiedad intelectual, inscripción de licencias de uso, limitaciones de los productos y o servicios y cancelaciones en los registros a cuyo efecto le faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios en cumplimiento del objeto indicado; elevar solicitudes, descripciones, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos; abonar todos los impuestos y cuotas de cualquier otros pagos determinados por la Ley; recibir todos los documentos presentados, solicitar testimonios, desistir, modificar y enmendar solicitudes, cobrar y percibir para oponerse y protestar contra cualquier solicitud, que a juicio del apoderado, pudieran prestarse a confusión o infringir o de cualquier modo perjudicar las marcas, denominaciones o patentes del Mandante; renuncia parcial o total los derechos otorgados mediante el registro de marcas, patentes y demas modalidades de la Propiedad Industrial. A los mandatarios se les otorga autorización amplia y bastante para contestar todos los reclamos y las demandas presentadas ante autoridades administrativas y judiciales, desistir de procedimientos, transar conflictos, pudiendo así mismo sustituir este Poder en todo o en parte y revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado hoy

En

hereby grant full and sufficient Power of Attorney to a HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL TERZANI y/o ALVARO DIAZ LOZANO from Bogotá, Colombia, to apply to the proper officers and authorities for the issue of registrations, renewals, assignments, proofs of renewals and in general all that is related to the maintenance, obtention and protection of its trademarks, trade names, collective marks, certification marks, commercial marks, patents, industrial designs, utility models, domain names, and sanitary licenses, copyright, inscription of licenses for the exploitation of patrimonial rights with respect to copyright, registration of licenses of use, limitation of the goods and or services and cancellations on registrations; to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the object stated; to file petitions, prepare descriptions; make protests, declarations, appeals and objections; pay taxes and other charges required by law; apply for certifications, receive documents and take testimony abandon and amend applications and collect refunds; to oppose, ask for the cancellation of and protest any application or registration which in their judgment could lend to confusion or could be considered an infringement or could in any form prejudice the undersigned's trademarks, trade names, patents and commercial marks; resigns partial or total the rights granted by means of the registry of marks, patents and all matters related to the Industrial Property To the said mandatory sufficient Power is granted hereby to answer in the matter of all claims and demands that maybe presented, before administrative or judicial officers of any class, giving them likewise Power to abandon proceeding, settle conflicts, substitute these present in whole or in part and revoke such substitutions.

Given and signed this 8th day of September 2009

In Arnhem

Signature(s)

Name of each signor Petrus Hubertus van Deursen

Position of each signor Authorized Signatory

Petrus Johannes Theodorus Alferink

Authorized Signatory

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 000020

Bogotá D.C., Enero 02 de 2014 - 10:40:18

RECIBIDO DE : HUMBERTO RUBIO & CIA ABOGADOS LTDA

NI 830.000.228

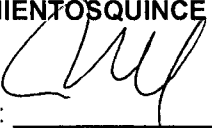
*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	130926	18/12/2013		750.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	599253395	02/01/2014	4.803.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
			\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-000884- -00000-0000

Fecha: 2014-01-03 14:22:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 6

PCT/EP2012/060952

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Enero 2 de 2014 - 10:40:20

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 000021

Bogotá D.C., Enero 02 de 2014 - 10:40:18

RECIBIDO DE : HUMBERTO RUBIO & CIA ABOGADOS LTDA

NI 830.000.228

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	130926	18/12/2013		750.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	599253395	02/01/2014	4.803.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
4 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	124.000.00
			\$124.000.00

SON: **CIENTO VEINTICUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-000884- -00000-0000

Fecha: 2014-01-03 14:22:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 6

PCT/EP2012/060952

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 2 de 2014 - 10:40:20



No. 14-000884- -00000-0000



Fecha: 2014-01-03 14:22:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 6

PATENTE DE INVENCION ☐MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
- ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes.
- ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN MEJORADA CUANDO SE
USAN AGENTES QUELANTES EN EL EQUIPO QUE CONTIENE
CROMO

5 **Descripción de la Invención**

La presente invención se refiere a un método para reducir la corrosión del equipo que contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera. La invención también se relaciona con el uso de soluciones que contienen ácido glutámico-ácido N,N-diacético
10 (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal de las mismas y/o ácido metilglicina-N,N-acético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal de las mismas que tiene un pH ácido que hace contacto con el equipo que contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera, por ejemplo para limpiar o para desincrustar tal equipo o
15 equipo de refino, sino también como un producto químico en tal equipo, por ejemplo, como un producto químico en una planta o fábrica de procesamiento de refino de petróleo y/o de gas que contienen tanques que contienen cromo, calentadores, tubos u otro equipo. Finalmente, la invención se relaciona con el equipo
20 hecho de una aleación que contiene cromo que comprende una solución que contiene ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo que tiene un pH ácido o a un sistema combinado que
25 contiene el equipo hecho de una aleación que contiene cromo en contacto con una solución que contiene ácido glutámico-ácido N,N-diacético o una sal del mismo (GLDA) y/o metilglicina-ácido N,N-diacético o una sal del mismo (MGDA) que tiene un pH ácido.

Más particularmente, la presente invención se relaciona con
30 cualquiera de los métodos anteriores, el equipo o los sistemas donde en comparación con el estado de la técnica el uso de un

inhibidor de corrosión puede ser muy reducido o en algunos casos incluso ser omitido.

En muchos ambientes industriales, como plantas, fábricas, pero también en instalaciones de producción de petróleo y de gas, una gran parte del equipo, como tubos, tanques, calentadores, recipientes de reactor, se hace a partir de aleaciones de metal que contienen cromo. También, se aplica una gran cantidad de cromo en plataformas petroleras. Esto es debido a que las aleaciones que contienen cromo tienen una mejor resistencia contra la degradación oxidativa que muchos otros metales y aleaciones. Sin embargo, bajo la influencia del oxígeno y del dióxido de carbono y de un número de otros productos químicos corrosivos, como productos químicos que contienen cloruro, aleaciones que contienen cromo también sufren los efectos negativos de la degradación y de la corrosión, especialmente a una elevada temperatura.

Por lo tanto, ha habido una búsqueda continua de los procesos para aplicar, limpiar, y desincrustar el equipo usado en la industria petrolera y/o gasera y para los productos químicos que no tienen los problemas anteriores cuando se ponen en contacto con las aleaciones que contiene cromo para sustituir los productos químicos previamente usados.

Muchos documentos describen el uso de soluciones alcalinas que contienen un agente quelante como soluciones detergentes, también para limpiar superficies metálicas. Cabe señalar que la corrosión significa la destrucción gradual del metal mediante la reacción química con su ambiente, es decir, la oxidación de los metales en reacción con un oxidante como el oxígeno. Como tal, la corrosión es distintamente diferente de suciedad y de la incrustación, que se relacionan con la limpieza de un depósito de la superficie metálica y no previene la

degradación del metal por sí mismo o de los efectos de la misma. Por ejemplo, los documentos EP 1 067 172, JP 11 158492, WO 2004/013055, y US 2009/0298738 describen las soluciones de limpieza alcalinas que contienen un agente quelante en el sentido
5 de eliminar las incrustaciones, la grasa, el petróleo y/o la suciedad. En el documento EP 1067172, se menciona que el efecto corrosivo sobre los metales ligeros es bajo, donde el metal ligero especificado es alúmina.

Sin embargo, los ácidos especialmente son conocidos por
10 causar la corrosión indeseada de las superficies metálicas, como se observa en, por ejemplo, la industria petrolera donde el uso de soluciones o de gases ácidos como el CO₂ es una práctica común y donde los gases corrosivos naturales como el H₂S y el CO₂ pueden estar presentes.

15 En este respecto, S. Al-Harthy et al., en "Options for High-Temperature Well Stimulation", *Oilfield Review* Winter 2008/2009, 20, No. 4, Schlumberger describe que el uso del ácido N-hidroxietilendiamina-N,N',N'-triacético tiene mucho menores efectos secundarios de corrosión indeseada que un número de
20 otros productos químicos que juegan un papel en el campo petrolero, donde el uso de acero de cromo es una práctica común.

El propósito de esta invención es proporcionar nuevos productos químicos y soluciones que brinden un efecto secundario de corrosión de cromo aún más minimizado así como
25 un efecto de corrosión reducido en el intervalo del pH ácido, y proporcionar los procesos para aplicar, limpiar o desincrustar el equipo que contiene cromo tal como se usa en la industria petrolera y/o gasera o para realizar un número de procesos químicos donde se minimiza la corrosión del cromo, bajo la
30 variación de la temperatura y las condiciones de pH ácido.

El documento 2010/0078040 describe la eliminación de la

coloración roja en las superficies de acero inoxidable, por ejemplo, del equipo usado en la industria farmacéutica, al usar las soluciones acuosas de limpieza que contienen por lo menos dos diferentes agentes complejantes en el intervalo del pH neutral. Los agentes complejantes se pueden elegir de un gran grupo de compuestos que incluyen GLDA y MGDA. En los ejemplos, se hace una solución de limpieza que contiene de aproximadamente 9% en peso de MGDA, pero cuando se usa esta solución para limpiar un recipiente se hace una dilución de 50 veces, para que entre en contacto el recipiente solamente con una solución que contiene menos del 0.2% en peso de MGDA. Tampoco se usa una gran cantidad de agente complejante en ningún momento en los otros ejemplos.

La presente invención se relaciona con la prevención o la reducción de la corrosión en la industria petrolera y/o gasera, donde generalmente son aplicadas mucho más soluciones químicas concentradas debido a que en esta industria se usan grandes cantidades de agua, no es siempre económicamente factible, ya que el agua es a menudo indispensable en el sitio de la producción del petróleo o del gas, especialmente cuando el uso de agua de mar no es una opción debido a la interacción de los componentes del agua de mar con la formación, el equipo u otros productos químicos de producción dando por resultado más corrosión y/o precipitación indeseada. Además, la aplicación de bajas concentraciones reduce la velocidad de reacción considerablemente, dando por resultado tiempos muertos largos y costosos.

Ahora se ha encontrado que las soluciones relativamente concentradas del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o de una sal de las mismas y del metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés)

o una sal de las mismas que tiene un pH ácido proporciona una corrosión sorpresiva y perceptiblemente baja de las aleaciones que contiene cromo que otras soluciones que contienen el agente quelante y/o ácido, al pH ácido y a un amplio intervalo de temperaturas.

Por consiguiente, la presente invención proporciona procesos y sistemas alternativos que pueden sustituir los procesos del estado de la técnica en la industria petrolera y/o gasera y en los sistemas que sufren de efectos negativos de corrosión.

La presente invención proporciona un proceso para reducir la corrosión del equipo que contiene una aleación que contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera, que comprende una etapa de poner en contacto el equipo que contiene una aleación que incluye cromo con una solución que comprende por lo menos 1% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o del metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo que tiene un pH ácido, y más específicamente un proceso para reducir la corrosión del equipo que contiene una aleación que contiene cromo en el tratamiento de una formación subterránea donde una solución ácida se introduce en la formación y por lo menos parte del ácido en la solución ácida es GLDA y/o MGDA, preferiblemente donde la cantidad de GLDA y/o de MGDA es por lo menos de 1% en peso con base en la solución ácida, y la solución ácida llega a entrar en contacto con el equipo que contiene una aleación que contiene cromo.

La invención también se relaciona con el uso de las soluciones ácidas que contienen por lo menos 1% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético

(GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo para prevenir o para reducir la corrosión en el equipo que incluye una aleación que contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera, por ejemplo, para limpiar o para desincrustar tal equipo, pero también como un producto químico en el equipo que contiene cromo, por ejemplo, como un producto químico en una planta o en una fábrica en la industria petrolera y/o gasera que incluyen tanques que contienen cromo, calentadores, tubos u otro equipo, al sustituir otros productos químicos, en tratamientos de formaciones subterráneas como en terminaciones y el estímulo mediante acidificación, fracturación, e incrustación. Los productos químicos que se pueden sustituir por GLDA o MGDA son agentes quelantes en su forma ácida pero también otros ácidos, debido a que es posible hacer las soluciones ácidas concentradas de MGDA y soluciones de GLDA incluso más concentradas y más ácidas.

La presente invención también proporciona un sistema que contiene una pieza de equipo aplicado en la industria petrolera y/o gasera hecha por lo menos en parte de una aleación que contiene cromo en contacto con una solución ácida que contiene por lo menos 1% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o del metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo. El sistema de la invención en las modalidades incluye soluciones que contienen el agente quelante y ácidas mejoradas adicionalmente, como las soluciones usadas en el campo petrolero, campo de gas, o la industria procesadora de refino de petróleo y/o de gas además que contiene otros componentes como un solvente como agua, un agente quelante, un tensioactivo, y un inhibidor de corrosión,

donde la cantidad de inhibidor de corrosión puede ser disminuida o incluso ser omitida extremadamente.

Debe ser observado que el documento WO 2008/0103551 describe una solución ácida que contiene un agente quelante y el uso de la misma como un fluido de fractura en el campo petrolero. El agente quelante puede ser GLDA. Sin embargo, este documento describe solamente la circulación de la solución en un pozo y no describe la combinación de esta solución con cualquier equipo que contiene cromo y por lo tanto no describe ni sugiere cualquier ventaja en la prevención o la reducción de la corrosión.

El equipo que incluye una aleación que contiene cromo puede ser, por ejemplo, una bomba, una llave, un tubo, un tanque, un recipiente, o un conducto o cualquier otro dispositivo que pueda llevar una solución o a través del cual pueda fluir una solución. La aleación que contiene cromo puede estar presente en la pieza entera de equipo pero también solamente en una hoja o una placa o una parte de la pieza de equipo en cualquier otra forma (como, por ejemplo, un tornillo o un clavo) como se usa en la industria petrolera y/o en la industria gasera.

Por el término solución ácida o solución que tiene un pH ácido se entiende una solución que tiene un pH debajo de 7, preferiblemente un pH debajo de 6, y más preferiblemente debajo de 5. El pH en algunas modalidades es mayor de -2, preferiblemente mayor de -1, y preferiblemente mayor de 0.

Por uso o aplicación en la industria petrolera y/o gasera se entiende cualquier uso en la producción, exploración y/o recuperación de petróleo y/o de gas desde las formaciones subterráneas, la transportación de petróleo y/o de gas a las unidades procesadoras de línea de salida como refinería de petróleo y/o unidades procesadoras corriente debajo de petróleo y/o de, procesamiento de petróleo y/o de gas en tales unidades, y

todos los procesos y usos acompañantes como la limpieza, incrustación, y mantenimiento del equipo, la eliminación de pequeñas partículas y la eliminación de incrustaciones para mejorar el rendimiento del pozo de petróleo y/o de gas y la
5 limpieza del pozo.

Cualquier uso de acuerdo con la invención implica una etapa donde la solución que contiene el equipo de contactos de GLDA y/o de MGDA que incluye una aleación que contiene cromo.

La solución ácida que contiene GLDA y/o MGDA en una
10 modalidad puede contener otros componentes, como principalmente agua, pero también otros solventes como alcoholes, glicoles, y además solventes orgánicos o solventes mutuos, jabones, tensioactivos, dispersantes, emulsionantes, aditivos de control de pH, como ácidos o bases adicionales,
15 biocidas/bactericidas, ablandadores de agua, agentes blanqueadores, enzimas, abrillantadores, fragancias, agentes anti-incrustación, agentes antiespumantes, agentes antilodo, inhibidores de corrosión, intensificadores del inhibidor de corrosión, viscosificadores, agentes humectantes, agentes de
20 desviación, limpiadores de oxígeno, fluidos portadores, aditivos de pérdida de fluido, reductores de fricción, estabilizadores, modificantes de reología, agentes gelificantes, inhibidores de incrustación, trituradores, sales, salmueras, elementos en partículas, reticuladores, sustitutos de sal, modificantes de
25 permeabilidad relativa, limpiadores de sulfuro, fibras, nanopartículas.

Además de lo que se encontró que el uso de tensioactivos catiónicos, como es práctica común en la industria petrolera y/o gasera, ya puede disminuir la corrosividad indeseada de fluidos
30 en la industria petrolera y gasera, ahora se ha encontrado que GLDA y MGDA proporcionan una corrosión incluso más baja de

aleaciones que contiene cromo que HEDTA, especialmente en el intervalo del pH ácido relevante, en el caso de GLDA incluso debajo del valor límite de la industria de 0.05 lb/pies cuadrados (por un período de prueba de 6 horas), sin la adición de inhibidor de corrosión alguno. Por consiguiente, MGDA y/o GLDA proporcionan un efecto secundario de corrosión de cromo inesperadamente reducido, y el uso del mismo en los resultados del proceso de tratamiento de formación subterránea en la corrosión del equipo que contiene cromo que es prevenido significativamente y de un proceso mejorado para limpiar y/o para desincrustar el equipo que contiene cromo. También debido al efecto beneficioso anterior, la invención cubre un método para usar una solución en la cual la cantidad de intensificador de inhibidor de corrosión y de inhibidor de corrosión se puede reducir extremadamente en comparación con los fluidos y los procesos del estado de la técnica, mientras todavía se evita los problemas de corrosión en el equipo.

En las soluciones de esta invención, la cantidad de GLDA y/o de MGDA está adecuadamente entre 2 y 50% en peso para GLDA y entre 2 y 40% en peso para MGDA. Preferiblemente, la cantidad está entre 2 y 30% en peso, más preferiblemente entre 5 y 30% en peso, aún más preferiblemente entre 5 y 20% en peso en base del peso total de la solución. Las soluciones de la invención contienen preferiblemente GLDA.

Las soluciones se pueden usar a varios intervalos de temperatura, adecuadamente entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 150°C, aún más preferiblemente entre 20 y 100°C.

El tensioactivo que se puede usar en la presente invención puede ser cualquier tensioactivo conocido en la técnica y puede ser no iónico, catiónico, aniónico, zwitteriónico. Cuando la formación que se tratará es una formación de carbonato,

preferiblemente, el tensioactivo es no iónico o catiónico y más preferiblemente, el tensioactivo es catiónico. Cuando la formación es una formación de arenisca, preferiblemente, el tensioactivo es no iónico o aniónico, y el tensioactivo es aún más preferiblemente aniónico.

El tensioactivo no iónico de la presente composición se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alcanolamidas, alcoholes alcoxilados, aminas alcoxiladas, óxidos de amina, amidas alcoxiladas, ácidos grasos alcoxilados, aminas grasas alcoxiladas, aminas de alquilo alcoxiladas (por ejemplo, etoxilado de amina de cocoalquilo), polietoxilados de alquilfenilo, lecitina, lecitina hidroxilada, ésteres del ácido graso, ésteres de glicerol y su etoxilados, glicol ésteres y su etoxilados, ésteres de propilenglicol, sorbitán, sorbitán etoxilado, poliglucósidos y similares, y mezclas de los mismos. Los alcoholes alcoxilados, preferiblemente alcoholes etoxilados, opcionalmente en combinación con (alquil)poliglucósidos, son los tensioactivos no iónicos más preferidos.

Los tensioactivos (ocasionalmente zwitteriónicos, como dos cargas se combinan en un compuesto) aniónicos pueden comprender cualquier número de diferentes compuestos, incluyendo sulfonatos, queratina hidrolizada, sulfosuccinatos, tauratos, betaínas, betaínas modificadas, alquilamidobetaínas (por ejemplo, betaína de cocoamidopropilo).

Los tensioactivos catiónicos pueden comprender compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, cloruro de sebo trimetilamonio, cloruro de trimetilcocoamonio), derivados de los mismos, y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de los tensioactivos que son también agentes espumantes que se pueden usar para hacer espuma y estabilizar las soluciones de esta invención incluyen, pero no se limitan a,

betaínas, óxidos de amina, sulfonatos de metiléster, alquilamidobetaínas como betaína de cocoamidopropilo, sulfonato de alfaolefina, cloruro de sebo trimetilamonio, sulfato de etoxilado de alquilo de 8 átomos de carbono a 22 átomos de carbono, y
5 cloruro de trimetilcocoamonio.

Los tensioactivos adecuados se pueden usar en una forma de líquido o de polvo.

Donde se usan, los tensioactivos pueden estar presentes en las soluciones en una cantidad suficiente para prevenir la
10 incompatibilidad con los fluidos de formación, otros fluidos de tratamiento, o fluidos de pozo a temperatura de depósito.

En una modalidad donde se usan los tensioactivos líquidos, los tensioactivos están generalmente presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0.01% a aproximadamente
15 5.0% en volumen de la solución.

En una modalidad, los tensioactivos líquidos están presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 2.0% en volumen de la solución, preferiblemente de 0.1 a 1.0% en volumen.

20 En las modalidades donde se usan los tensioactivos en polvo, los tensioactivos pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0.001% a aproximadamente 0.5% en peso de la solución.

Los inhibidores de corrosión se pueden seleccionar del
25 grupo de compuestos de amina y de amonio cuaternario y de compuestos de azufre. Los ejemplos son dietiltiourea (DETU, por sus siglas en inglés), la cual es adecuada hasta 185°F (aproximadamente 85°C), sal de alquilpiridinio o de quinolinio, como bromuro de dodecilpiridinio (DDPB, por sus siglas en
30 inglés), y los compuestos de azufre, como tiocianato de tiourea o de amonio, que son adecuados para el intervalo de 203-302°F

(aproximadamente 95-150 °C), benzotriazol (BZT, por sus siglas en inglés), bencimidazol (BZI, por sus siglas en inglés), dibutiltiourea, un inhibidor patentado llamado TIA, y alquilpiridinas.

5 En general, las formulaciones del inhibidor más acertadas para los ácidos orgánicos y los agentes quelantes contienen aminas, compuestos de azufre reducidos o combinaciones de un compuesto de nitrógeno (aminas, quats o compuestos polifuncionales) y un compuesto de azufre. La cantidad de
10 inhibidor de corrosión es preferiblemente menor de 2.0% en volumen, preferiblemente entre 0.001 y 1.0% en volumen en la solución total.

 Preferiblemente, la aleación que contiene cromo incluye un acero inoxidable u otra aleación metálica en la cual el cromo está
15 presente, el cual está a menudo para mejorar las propiedades de corrosión de la misma. En una modalidad preferida la aleación que contiene cromo incluye entre 1 y 40% en peso de cromo en el contenido de metal total, preferiblemente contiene entre 5 y 30% en peso de cromo, aún más preferiblemente entre 10 y 25% en
20 peso de cromo. Preferiblemente, la aleación que contiene cromo incluye acero inoxidable.

 Los ejemplos de aceros inoxidables que contienen cromo son (i) aceros austeníticos, los cuales contienen un máximo del 0.15% de carbono, un mínimo de cromo del 16%, y suficiente níquel y/o
25 manganeso para conservar una estructura austenítica a todas las temperaturas desde la región criogénica al punto de fusión de la aleación, donde una composición común del 18% de cromo y del 10% de níquel se usa a menudo en platos y cubiertos; (ii) aceros inoxidables superausteníticos, que exhiben gran resistencia a
30 picaduras de cloruro y corrosión por fisura debido a un alto contenido de molibdeno (>6%) y adiciones de nitrógeno, y que por

un alto contenido de níquel se asegura una mejor resistencia al agrietado de corrosión por tensión contra la serie 300; (iii) aceros inoxidables ferríticos, que tienen generalmente mejores propiedades de ingeniería que los grados austeníticos pero
5 resistencia a la corrosión reducida debido al bajo contenido de cromo y de níquel, que contienen entre 10.5% y 27% de cromo y muy poco níquel, si lo hay, aunque algunos tipos pueden contener plomo, y donde muchas composiciones incluyen molibdeno y algunas incluyen aluminio o titanio, (iv) aceros inoxidables
10 martensíticos, que no son tan resistentes a la corrosión como las otras dos clases pero son extremadamente fuertes y resistente, así como altamente mecanizables, y que se puede endurecer mediante tratamiento térmico, que los aceros que contienen cromo (12-14%), molibdeno (0.2-1%), níquel (menos del 2%), y carbono
15 (aproximadamente 0.1-1%) (que proporcionan al material más dureza pero también haciéndolos un poco más frágiles); (v) aceros inoxidables martensíticos de endurecimiento por precipitación, que tienen una resistencia a la corrosión comparable con las variedades austeníticas pero se pueden endurecer por
20 precipitación incluso a fuerzas aún mayores que los otros grados martensíticos; (vi) aceros inoxidables Dúplex, que tienen una microestructura mezclada de austenita y ferrita, el objetivo generalmente es producir una mezcla de 50/50, aunque en aleaciones comerciales la relación puede ser de 40/60, cuyos
25 aceros tienen aproximadamente el doble de la fuerza en comparación con los aceros inoxidables austeníticos y también resistencia mejorada a la corrosión localizada, particularmente las picaduras, la corrosión por fisura, y la corrosión de agrietamiento por tensión y se caracterizan por los alto contenidos de cromo (19-
30 32%) y de molibdeno (hasta 5%) y bajo níquel en comparación con los aceros inoxidables austeníticos.

Experimental

Ejemplo 1

Se llenó un vaso de precipitado con 400 ml de una solución de un agente quelante como se indica en la Tabla 1 a continuación, es decir aproximadamente 20% en peso de la sal de sodio de aproximadamente pH 3.6. Este precipitado se colocó en una autoclave de 1 litro Burton Corblin.

Se llenó el espacio entre el precipitado y la autoclave con arena. Dos muestras de material para pruebas de acero limpio de Cr-13 (acero UNS S41000) se unieron a la tapadera de autoclave con una cuerda de PTFE. Se limpiaron las muestras de material para pruebas con alcohol isopropílico y se cargaron antes de la prueba. Se purgó la autoclave tres veces con una pequeña cantidad de N₂. Posteriormente el calentamiento se inició o en el caso de los experimentos de alta presión, la presión primero se ajustó a c. 1,000 psi con N₂. El contador de tiempo de 6 horas se inicia directamente después de llegar a una temperatura de 149°C. Después de 6 horas a 149°C se enfrió la autoclave rápidamente con agua de la llave fría en c. 10 minutos a <60°C. Después de enfriar a <60°C la autoclave se despresurizó y se eliminaron las muestras de material para pruebas de acero de la solución de quelato. Las muestras de material para pruebas se limpiaron suavemente con un cepillo no metálico y se enjuagaron con una pequeña cantidad de agua y alcohol isopropílico. Las muestras de material para pruebas se cargaron de nuevo y se conservó la solución de quelato.

Tabla 1: Soluciones de ácido/quelato:

Quelato	Ingrediente Activo y Contenido	pH como tal
GLDA	20.4% en peso de GLDA-NaH ₃	3.51
HEDTA	22.1% en peso de HEDTA-NaH ₂	6.67
MGDA	20.5% en peso de MGDA-NaH ₂	3.80

Resultados

En el Esquema de Reacción de la tabla 2 los resultados del estudio de corrosión de las muestras de material para pruebas de
5 acero Cr-13 (UNS S41000) se muestran para las diferentes soluciones.

Tabla 2: Diferente quelato o soluciones ácidas

10

Prueba No.	Quelato	pH	Tiempo °C	Presión (PSI)	Ensayo después de la prueba de corrosión	6 horas de corrosión lb/pies cuadrados
#01	GLDA	3.5	160	-	18.4% en peso como GLDA-NaH ₃	0.0013
#02	GLDA	3.5	149	-	20.1% en peso como GLDA-NaH ₃	0.0008

15

	Prueba No.	Quelato	pH	Tiempo °C	Presión (PSI)	Ensayo después de la prueba de corrosión	6 horas de corrosión lb/pies cuadrados
5	#03	HEDTA	3.7	149	-	24.4% en peso como GLDA-NaH ₃	0.3228
	#04	GLDA	3.5	149	>1000	20.1% en peso como GLDA-NaH ₃	0.0009
10	#05	HEDTA	3.7	149	>1000	16.0% en peso como HEDTA-NaH ₃	0.5124
	#06	MGDA	3.6	149	>1000	22.7% en peso como MGDA-NaH ₃	0.0878

Los índices de corrosión de HEDTA (pH 3.7) a 149°C y la presión de 1,000 psi son significativamente más altos que para MGDA (pH 3.8) y mucho más altos comparado a GLDA (pH 3.5). Los índices de corrosión de HEDTA (pH 3.7) y de MGDA (pH 3.8) a 149°C y de presión de 1,000 psi son más altos que el valor límite generalmente aceptado en la industria petrolera y gasera para las aleaciones basadas en cromo de 0.03 lb/pies cuadrados (0.009 kg/metro cuadrado) (período de prueba de 6 horas), que se entiende que necesitarán un inhibidor de corrosión para el uso en esta industria. Como MGDA es significativamente mejor que HEDTA, requiera una cantidad muy disminuida de inhibidor de corrosión para el uso aceptable en las aplicaciones anteriores cuando se usa en línea con las condiciones de este ejemplo. La corrosión de 6 horas de GLDA para el acero Cr-13 (acero inoxidable S410, UNS S41000) a 149°C (300°F) está bien debajo del valor límite generalmente aceptado en la industria petrolera y gasera de 0.03 lb/pies cuadrados (0.009 kg/metro cuadrado). Puede ser concluido así que es posible usar GLDA en este campo sin la necesidad de agregar un inhibidor de corrosión.

Ejemplo 2

En la Tabla 1 la velocidad de corrosión del 20% en peso de GLDA a 150°C se comparó con otros ácidos usados frecuentemente en industria petrolera y gasera para el acero Cr-13. Se realizaron las pruebas de corrosión de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Sin ninguna adición de inhibidor de corrosión, la corrosión causada por el 10% en peso de ácido acético, el 15% en peso de ácido acético, el 20% en peso HEDTA a pH=3.8, y el 10% en peso de ácido fórmico, está sobre el límite generalmente aceptado para las aleaciones que contiene cromo de 0.03 lb/pies cuadrados (0.009 kg/metro cuadrado) durante una prueba de 6 horas. La corrosión causada por el 20% en peso de GLDA a pH=3.8 es lejana debajo de este límite, es decir 0.008 lb/pies cuadrados (0.0024 kg/metro cuadrado).

La tabla 2 muestra el análisis del elemento de ICP-ES de los fluidos de corrosión después de la prueba de corrosión de 6 horas a 150°C. El análisis muestra que el 20% en peso de HEDTA a pH=3.8 y el 10% en peso de ácido fórmico atacan los iones de hierro y de cromo en el acero inoxidable al mismo grado, dando por resultado altas concentraciones de estos elementos. Incluso se observó que el color del fluido de HEDTA se tornó de color amarillo claro antes de la prueba de corrosión a púrpura oscuro después de la prueba. El color del cr-HEDTA es púrpura. Los ácidos acéticos causan un aumento más pequeño en los iones de hierro y de cromo en línea con velocidad de corrosión más baja. El 20% en peso de solución de GLDA a pH=3.8 causó un aumento insignificante en el hierro y en el cromo en la solución, que indica que GLDA no causa ninguna corrosión en el acero Cr-13 bajo estas condiciones.

Ejemplo 3

Las pruebas de corrosión con los tensioactivos aniónicos y/o los inhibidores de corrosión se realizaron con acero Cr-13 de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. El tensioactivo, Witconate NAS-8, se selecciona del grupo de tensioactivos humectantes con agua aniónicos. Witconate NAS-8 consiste en 36% de ácido 1-octansulfónico, sal de sodio, 60% de agua, y 4% de sulfato de sodio. Armohib 31 representa un grupo de inhibidores de corrosión ampliamente usados para la industria petrolera y gasera y consiste en sales de amina grasa alcoxiladas, ácido orgánico alcoxilado, y N,N'-dibutiltiurea, con 100% de ingredientes activos. El inhibidor de corrosión y el tensioactivo aniónico están disponibles de AkzoNobel Surface Chemistry.

La figura 3 muestra claramente la diferencia en el comportamiento de la corrosión entre GLDA y HEDTA. Sin aditivos de GLDA no muestran ninguna corrosión, mientras que la velocidad de corrosión de HEDTA es 0.2787 lb/pies cuadrados, que está lejos del límite generalmente aceptado de 0.05 lb/pies cuadrados. Tras la adición del inhibidor de corrosión, los índices de corrosión de HEDTA y de GLDA son similares. La adición de un tensioactivo aniónico lleva a un aumento en la velocidad de corrosión a los índices inaceptables de 0.7490 lb/pies cuadrado (0.2247 kg/metros cuadrados) para GLDA y de 0.9592 lb/pies cuadrados (0.28776 kg/metros cuadrados) para HEDTA, que indican el carácter corrosivo de este tensioactivo aniónico por sí mismo. Cuando el 0.5% en volumen de inhibidor de corrosión y el 6% en volumen de tensioactivo aniónico se combinan con HEDTA, se reduce la velocidad de corrosión a 0.2207 lb/pies cuadrados (0.06621 kg/metros cuadrados), que todavía es demasiada. En contraste, la velocidad de corrosión de GLDA disminuye a velocidades aceptables bajo condiciones idénticas, que indican el carácter sorprendentemente

ligero de GLDA para esta metalurgia. Incluso, cuando la cantidad de inhibidor de corrosión se aumenta a 1.5% en volumen, la velocidad de corrosión de HEDTA sigue siendo 3 veces mayor que la velocidad aceptable. Para GLDA, la velocidad de corrosión aumenta cuando la cantidad de inhibidor de corrosión se aumenta a 1.5% en volumen, indicando que la concentración óptima del inhibidor de corrosión bajo estas condiciones es alrededor del 0.5% en volumen, que es significativamente más baja que la cantidad requerida para HEDTA.

Ejemplo 4

Para estudiar el efecto de la combinación de un inhibidor de corrosión, el tensioactivo catiónico, y GLDA en la corrosión del acero Cr-13 (UNS S41000), se realizó una serie de pruebas de corrosión al usar el método descrito en el Ejemplo 1. Se demuestran los resultados expresados como 6 horas de pérdida de metal a 163°C en la Tabla 4. El tensioactivo catiónico, Arquad C-35, consiste en 35% de cloruro de cocotrimetilamonio y agua. El Armohib 31 representa un grupo de inhibidores de corrosión ampliamente usados para la industria petrolera y gasera y consiste en sales de amina grasa alcoxilada, de ácido orgánico alcoxilado, y N,N'-dibutiltiourea. El inhibidor de corrosión y el tensioactivo catiónico están disponibles de AkzoNobel Surface Chemistry.

Los resultados muestran que la velocidad de corrosión de GLDA es significativamente menor que para HEDTA bajo todas las condiciones estudiadas. En combinación con 0.01% en volumen del inhibidor de corrosión y/o 6% en volumen del tensioactivo catiónico, la velocidad de corrosión de GLDA se mantiene muy por debajo del límite aceptable de 0.05 lb/pies cuadrados (0.015 kg/metro cuadrado). Incluso en ausencia del inhibidor de corrosión los resultados aceptables se obtuvieron para este tipo de metalurgia, pero para los tipos de metal de calidad inferior una cantidad de menor de inhibidor de corrosión se espera ser necesaria. Para

HEDTA 1.0% en volumen del inhibidor de corrosión no es todavía suficiente para reducir la velocidad de corrosión debajo de este límite. Los resultados muestran que, en contraste con HEDTA, GLDA es sorpresivamente apacible al metal Cr-13 y que combinar GLDA con el inhibidor de corrosión o el tensioactivo catiónico no afecta la velocidad de corrosión.

Ejemplo 5

Se realizaron las pruebas de corrosión de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 con varios tipos de cromo que contenían las aleaciones. La composición de los metales se da en la Tabla 3. Bajo condiciones que son comunes para el área del Mar del Norte, es decir 120°C y en presencia de 10% mol de H₂S/5% mol de CO₂/N₂ equilibrado, 20% en peso de solución de GLDA a pH=3.8 requirió solamente una cantidad mínima de 0.05% en volumen de inhibidores de corrosión (Armohib 5150, disponible de AkzoNobel) para permanecer debajo del límite de la industria de 0.03 lb/pies cuadrados (0.009 kg/metros cuadrados) para estos tipos de aleaciones, que está muy por debajo de las cargas normales del inhibidor de corrosión usadas bajo estas condiciones durante los tratamientos con ácido.

Tabla 3: Composición de las muestras de material para pruebas de acero

Elemento	Cr-13 (S41000)	Dúplex (S31803)	SA2832 (N08028)
C	0.13	0.017	0.008
Mn	0.39	1.43	1.5
Si	0.4	0.36	0.3

Elemento	Cr-13 (S41000)	Dúplex (S31803)	SA2832 (N08028)
Cu	0.1	0.31	1.21
Ni	0.3	3.71	30.65
Cr	12.2	22.42	26.75
Mo	0.03	3.18	3.46
Fe	equilibrio	equilibrio	equilibrio

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reducir la corrosión del equipo que incluye una aleación que contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera, que comprende una etapa de poner en contacto el equipo que incluye una aleación que contiene cromo con una solución que contiene entre 2 y 50% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o entre 2 y 40% en peso de metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo que tiene un pH ácido.

2. Un proceso para reducir la corrosión del equipo que incluye una aleación que contiene cromo en el tratamiento de una formación subterránea donde una solución ácida se introduce en la formación y por lo menos parte del ácido en la solución ácida es el ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o el metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo, y la solución ácida entra en contacto con el equipo que incluye una aleación que contiene cromo.

3. El proceso de la reivindicación 2, donde la cantidad de GLDA y/o de MGDA es de por lo menos 1% en peso del peso total de la solución.

4. El uso de las soluciones ácidas que contienen entre 2 y 50% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) y/o entre 2 y 40% en peso de metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) para prevenir o para reducir la corrosión en el equipo que incluye una aleación que contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera.

5. El uso de la reivindicación 4 para limpiar o para

desincrustar el equipo.

6. El uso de la reivindicación 4 para tratar una formación subterránea para producir petróleo y/o gas de la misma.

7. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 en la
5 producción de petróleo y/o de gas en las terminaciones y el estímulo mediante acidificación, o fracturación.

8. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 o el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la solución contiene además agua, un tensioactivo, un ácido y/o un
10 inhibidor de corrosión.

9. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 o el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 u 8, donde la solución además contiene uno o más aditivos del grupo de solventes como agua u otros solventes como alcoholes, glicoles,
15 solventes orgánicos o solventes mutuos adicionales, jabones, tensioactivos, dispersantes, emulsificadores, aditivos del control del pH, como ácidos o bases adicionales, biocidas/bactericidas, ablandadores de agua, agentes de blanqueo, enzimas, abrillantadores, fragancias, agentes anti-incrustantes, agentes
20 antiespumantes, agentes antilodo, inhibidores de corrosión, intensificadores del inhibidor de corrosión, viscosificadores, agentes humectantes, agentes de desviación, limpiadores de oxígeno, fluidos portadores, aditivos de la pérdida de fluido, reductores de fricción, estabilizadores, modificantes de reología,
25 agentes gelificantes, inhibidores de incrustación, trituradores, sales, salmueras, elementos en partículas, reticuladores, sustitutos de sal, modificantes de permeabilidad relativa, limpiadores de azufre, fibras, y nanopartículas.

10. Un sistema que contiene un pieza de equipo aplicada
30 en la industria petrolera y/o gasera hecha por lo menos en parte de una aleación que contiene cromo en contacto con una solución

ácida que contiene entre 2 y 50% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) y/o entre 2 y 40% de metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal de la misma.

5 11. El sistema de la reivindicación 10, donde la solución contiene además agua, un tensioactivo, un ácido y/o un inhibidor de corrosión.

12. El sistema de la reivindicación 10 u 11, donde la pieza de equipo es una bomba, una llave, un tubo, un tanque, un
10 envase, un recipiente, un conducto o un dispositivo que lleva o contiene la solución o a través del cual fluye la solución.

13. El sistema de cualquiera de reivindicaciones 10 a 12, donde la aleación que contiene cromo incluye un acero inoxidable que comprende de 5 a 30% en peso del cromo en contenido de
15 metal total.

14. El sistema de la reivindicación 13, donde el acero inoxidable se elige del grupo de aceros inoxidables austeníticos, aceros inoxidables superausteníticos, aceros inoxidables ferríticos, aceros inoxidables martensíticos, aceros inoxidables
20 endureciendo por precipitación martensíticos, y aceros inoxidables Dúplex.

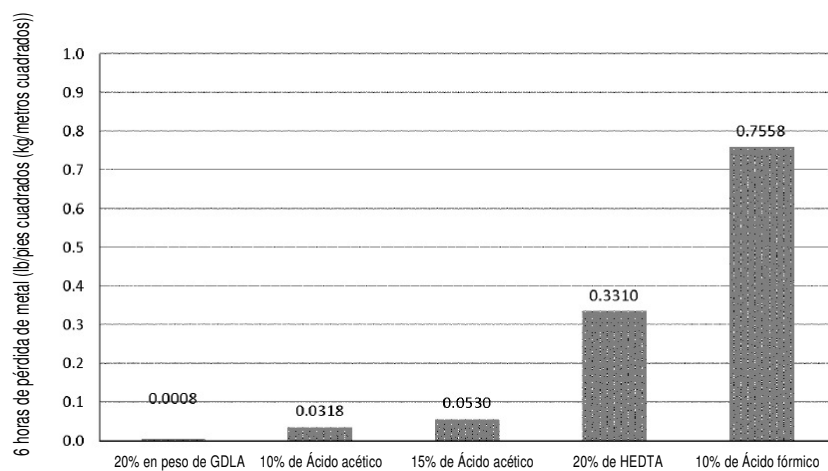


Figura 1: Comparación de la velocidad de corrosión de varios ácidos orgánicos usados en la industria petrolera y gasera sobre Cr-13 a 150°C sin inhibidor de corrosión. La presión inicial fue 1000 psi (N₂).

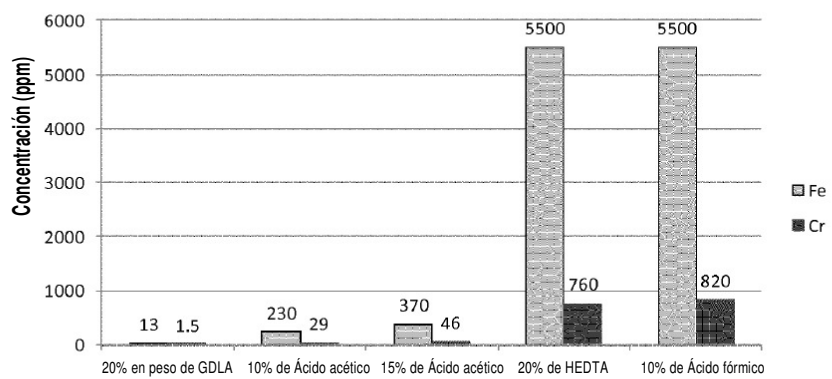


Figura 2: Las concentraciones en los fluidos como se analizador por ICP-ES después de la prueba de corrosión a 150 °C con Cr-13 y varios ácidos orgánicos.

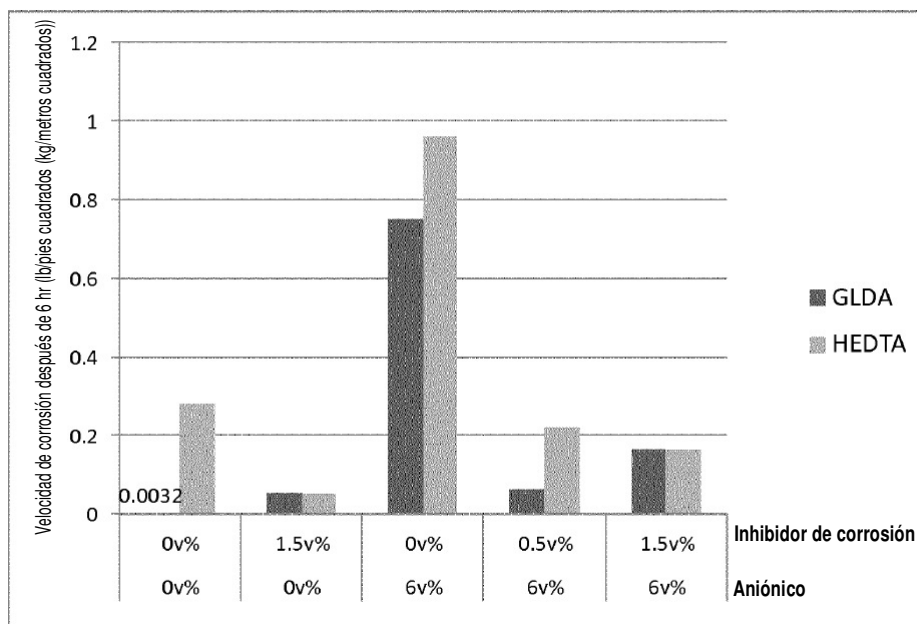


Figura 3: La velocidad de corrosión a 6 Horas de prueba de corrosión a 163°C de 0.6 M de GLDA y de HEDTA a pH=3.8 y 1,000 psi de presión de nitrógeno (N₂) con 0-1.5% en volumen de inhibidor de corrosión (Armohib 31; 100% en peso de ingrediente activo) y 0 o 6% en volumen de tensioactivo aniónico (Witconate NAS-8; 36% en peso de ingrediente activo).

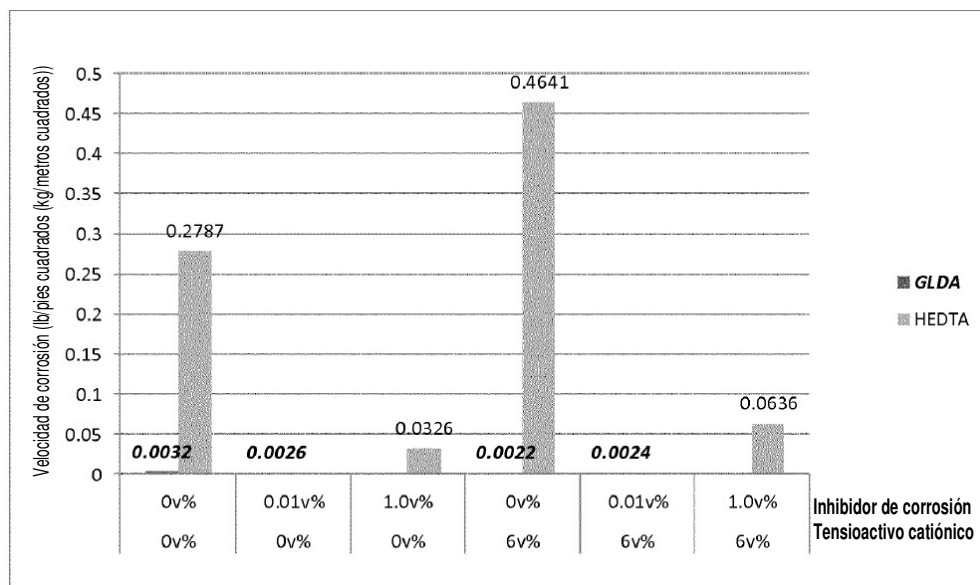


Figura 4: La velocidad de corrosión a 6 Horas de prueba de corrosión a 163°C de 0.6 M de GLDA y de HEDTA a pH=3.8 y 1,000 psi de presión de nitrógeno (N₂), con 0-1.0% en volumen de inhibidor de corrosión (Armohib 31) y 0 o 6% en volumen de tensioactivo catiónico (Arguad C-35 (356% en peso de ingrediente activo)).

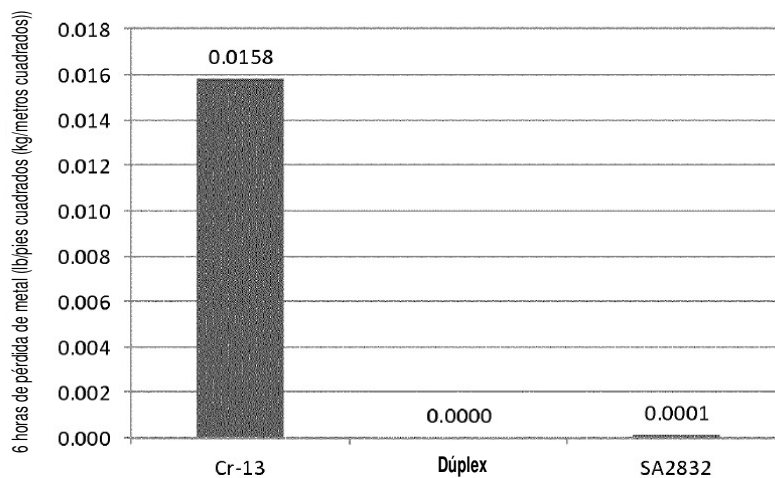


Figura 5: La velocidad de corrosión de varias metalurgias que contienen cromo a 20% en peso de GLDA (pH=3.8) combinado con 0.05% en volumen de Armohib 5150 a 120 °C y una tapadera de gas de 10% molar de H₂S/5% molar de CO₂/equilibrar N₂, presión total después de calentar a 1,000 psi.

RESUMEN

La presente invención se relaciona con el proceso para reducir la corrosión del equipo que incluye una aleación que
5 contiene cromo en la industria petrolera y/o gasera, que comprende un etapa de poner en contacto el equipo basado en una aleación que contiene cromo con una solución que incluye por lo menos 1% en peso del peso total de la solución del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o
10 una sal del mismo y/o de metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo que tiene un pH ácido, el uso de las soluciones anteriores en el equipo que incluye una aleación que contiene cromo para reducir la corrosión, y con un sistema que contiene un pieza de equipo
15 usada en la industria petrolera y/o gasera hecha por lo menos en parte de la aleación que contiene cromo en contacto con una solución ácida que contiene por lo menos 1% en peso del ácido glutámico-ácido N,N-diacético (GLDA, por sus siglas en inglés) o una sal del mismo y/o metilglicina-ácido N,N-diacético (MGDA,
20 por sus siglas en inglés) o una sal del mismo.