

TENSOACTIVOS INHIBIDORES DE CORROSION

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con tensoactivos cuaternarios y su uso para
5 inhibir la corrosión, especialmente en aplicaciones de campos petroleros.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los inhibidores de corrosión son usados en una amplia variedad de aplicaciones industriales, incluyendo combustibles, pinturas, refrigerantes, agua de
10 caldera, aceites de motor, y aplicaciones de campo petrolero. Por ejemplo, la industria de los químicos de campo petrolero se basa en composiciones inhibidoras para protegerse de la corrosión de equipos de metal, especialmente oleoductos, causado por especies acídicas, incluyendo dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos, y ácidos inorgánicos. Los inhibidores de corrosión
15 adecuados requieren un equilibrio de hidrofiliidad (ser soluble en medio acuoso) e hidrofobicidad (repeler agua de superficies metálicas), y ellos deben cumplir con requerimientos regulatorios estrictos en aumento. Por ejemplo, los químicos de tratamiento usados fuera de costa en el Mar del Norte deben cumplir con los requerimientos OSPAR actuales para toxicidad acuática, biodegradabilidad, y
20 bioacumulación.

Los tensoactivos "Gemini", los cuales tradicionalmente tienen un par de colas hidrófobas, un par de cabezas cargadas, hidrófilas cercanamente espaciadas, y un grupo espaciador, han sido estudiados extensivamente en la academia, pero ellos no han sido usados mucho como inhibidores de corrosión. Para excepciones, ver la
25 Patente No. US 8,518,868 y la Publicación de EE.UU. No. 2011/0071056. Además, las estructuras de los inhibidores de corrosión enseñados para uso en la industria de químicos de campos petroleros varían ampliamente (ver, por ejemplo, EP 2 497

844, US 9,228,089, y Publicaciones de EE.UU. No. 2004/0169161, 2006/0180794, y 2014/0200168).

Bhadani y otros, Coloides y Superficies A: Physiochem. Eng. Aspects 461 (2014) 258 describe propiedades de tensoactivos Gemini a base de éster en donde el grupo espaciados es etilenglicol, dietilenglicol, o trietilenglicol. Los tensoactivos son hechos primero al reaccionar el glicol con dos equivalentes de ácido bromoacético para dar un bis(α -bromoacetato). La reacción con dos equivalentes de una amina grasa de N,N-dimetilo da la correspondiente composiciones compuesto dicuaternarioernaria éster funcional. El uso de estas composiciones como inhibidores de corrosión no es explorado.

Composiciones similares en las cuales el grupo espaciador es un polietilenglicol en lugar de, por ejemplo, etilenglicol, se describen en DE 3329444. El enfoque sintético también es similar. Los ejemplos muestran cómo reaccionar polietilenglicoles con dos equivalentes de ácido monocloroacético para producir bis(α -cloroacetatos), seguido por la reacción con una amina grasa de N,N-dimeitlo o una amidoamina grasa de N,N-dimetilo para obtener composiciones compuesto dicuaternarioernarias de éster funcional. El uso de las composiciones como inhibidores de corrosión no está descrito.

La industria se beneficiaría de la disponibilidad de inhibidores de corrosión fácilmente sintetizados, económicos, y efectivos que puedan ser ajustados para adaptarse a varios equilibrios hidrófilo/hidrófobo (HLB), condiciones de salinidad, y ambientes dulces o agrios. Idealmente, los inhibidores de corrosión cumplirían o superarían los requerimientos regulatorios aplicables para toxicidad y biodegradabilidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con un método de inhibición de corrosión. El método comprende inhibir la corrosión de una superficie metálica que

está expuesta a una salmuera acuosa, especialmente en una aplicación de campo petrolero, mediante el tratamiento de la superficie con una composición formadora de película. La composición comprende un tensoactivo cuaternario que es hecho al reaccionar un polialquilenglicol (PAG), un ácido haloalcanoico, y una amina grasa terciaria que opcionalmente incorpora funcionalidad de amida o éster. El tensoactivo resultante comprende un compuesto cuaternario monoéster de PAG y un compuesto dicuaternario diéster de PAG.

Nosotros sorprendentemente encontramos que los tensoactivos cuaternarios suministran buena protección a la corrosión y se pueden particionar efectivamente de una fase aceitosa en una fase de salmuera en la ausencia de agitación. Los tensoactivos son fáciles de sintetizar económicamente y tienen estructuras que se pueden adaptar para cumplir con requerimientos HLB locales.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La Figura 1 ilustra los resultados de una prueba de resistencia de polarización lineal (LPR) para medir la resistencia a la corrosión contra el tiempo para el inhibidor de corrosión inventivo A.

La Figura 2 ilustra los resultados de una prueba LPR para el inhibidor de corrosión comparativo M.

La Figura 3 ilustra los resultados de una prueba LPR para el inhibidor de corrosión comparativo K.

La Figura 4 ilustra los resultados de una prueba LPR para el inhibidor de corrosión comparativo F.

La Figura 5 ilustra los resultados de una prueba de burbuja en salmuera NACE al 3.5% para medir la resistencia de corrosión contra el tiempo para el inhibidor de corrosión inventivo A.

La Figura 6 ilustra los resultados de una prueba de burbuja en salmuera Forties para el inhibidor de corrosión inventivo A.

La Figura 7 ilustra los resultados de una prueba de burbuja en salmuera NACE al 3.5% para el inhibidor de corrosión inventivo B.

La Figura 8 ilustra los resultados de una prueba de burbuja en salmuera NACE al 3.5% para el inhibidor de corrosión inventivo C.

5 La Figura 9 ilustra los resultados de una prueba de burbuja en salmuera NACE al 3.5% para el inhibidor de corrosión comparativo I.

La Figura 10 ilustra los resultados de una prueba de burbuja en salmuera NACE al 3.5% para el inhibidor de corrosión comparativo M.

10 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, la invención se relaciona con un método para inhibir la corrosión de una superficie metálica, preferiblemente en un pozo petrolero o pozo de gas, por una salmuera acuosa. La superficie metálica es tratada con una composición formadora de película que comprende un tensoactivo cuaternario
15 hecho al reaccionar un polialquilenglicol (PAG), un ácido haloalcanoico, y una amina grasa terciaria que opcionalmente incorpora funcionalidad de amida o éster para obtener una mezcla de tensoactivo que comprende un compuesto cuaternario monoéster PAG y un compuesto dicuaternario diéster PAG.

20 La composición formadora de película

La composición formadora de película comprende como un componente un tensoactivo cuaternario, el cual se describe más adelante. La composición puede incluir otros componentes que promueven la formación de una película protectora de corrosión sobre una superficie metálica en la presencia de una salmuera acuosa
25 que de otro modo corroería el metal a una tasa más alta. Estos otros componentes pueden incluir, por ejemplo, inhibidores de corrosión adicionales, intensificadores que contienen azufre (por ejemplo, mercaptoetanol, tiosulfatos), inhibidores de incrustaciones, eliminadores de sulfuro de hidrógeno, aceites de hidrocarburos,

otros tensoactivos, solventes, ayudas coalescentes, y similares. En algunos aspectos, el tensoactivo cuaternario será un componente principal de la composición formadora de película; en otros aspectos, el tensoactivo cuaternario puede ser un componente menor. En algunos aspectos, el tensoactivo cuaternario
5 formará de 30 a 100% en peso, o de 50 a 100% en peso, de la composición formadora de película.

El tensoactivo cuaternario y métodos sintéticos

El método inventivo utiliza un tensoactivo cuaternario. En algunos aspectos,
10 el tensoactivo es una composición hecha al reaccionar un polialquilenglicol con un ácido haloalcanoico, seguido por la reacción con una amina grasa terciaria que opcionalmente incorpora funcionalidad de amida o éster. Tensoactivos similares producidos con ácido cloroacético han sido descritos previamente (ver, por ejemplo, DE 3329444).

15 Una ventaja de los tensoactivos cuaternarios es su facilidad y economía de síntesis de materias primas fácilmente disponibles: polialquilenglicoles ("PAG"), ácidos haloalcanoicos, y aminas grasas.

Los polialquilenglicoles adecuados son homopolímeros y copolímeros aleatorios o de bloque de óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), y/o óxidos
20 de butileno. Los polialquilenglicoles preferidos son homopolímeros de EO (polietilenglicoles o "PEG) y copolímeros de EO con una proporción menor (menor a 30, 20, o 10% mol) de PO. Los polietilenglicoles en una amplia variedad de pesos moleculares promedio en número están comercialmente disponibles de Dow Chemical y otros proveedores. En algunos aspectos, el PAG tiene un peso
25 molecular promedio dentro del rango de 200 g/mol a 4000 g/mol, de 200 g/mol a 2500 g/mol, o de 500 g/mol a 2000 g/mol, particularmente de 600 g/mol a 1500 g/mol. En aspectos preferidos, el PAG es un PEG que tiene un peso molecular

promedio dentro del rango de 200 g/mol a 2500 g/mol, o de 500 g/mol a 2000 g/mol, particularmente de 600 g/mol a 1500 g/mol.

Los ácidos haloalcanoicos adecuados para uso acá tienen una cadena lineal o ramificada de 1 a 10 carbonos unidos a un grupo -COOH y tienen un halógeno, preferiblemente Cl o Br, unido a un carbono de la cadena, preferiblemente al final de la cadena. Ejemplos incluyen ácido cloroacético, ácido bromoacético, ácido yodoacético, ácido 2-cloropropiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido 2-clorobutírico, ácido 2-cloro-2-metilpropiónico, ácido 4-bromobutírico, ácido 5-yodovalérico, y similares, y mezclas de éstos. El ácido cloroacético es fácilmente disponible y es preferido.

En un primer paso de reacción, un PAG de peso molecular deseable se hace reaccionar con el ácido haloalcanoico, opcionalmente en la presencia de un catalizador de esterificación (por ejemplo, butóxido de titanio(IV)), para producir una mezcla que comprende mono y bis(ésteres de haloalquilo) del PAG. Este paso es convenientemente logrado al simplemente combinar los reactivos y calentar a una temperatura en el rango de 80°C a 200°C, preferiblemente de 100°C a 160°C, mientras que se remueve el agua generada en la reacción, por un tiempo efectivo para producir la mezcla de mono y bis(ésteres de haloalquilo). El progreso de la reacción se monitorea convenientemente al medir el valor de ácido, el cual disminuye a medida que los grupos de ácido carboxílico se convierten en grupos éster.

En un segundo paso de reacción, la mezcla de mono/bis(éster de haloalquilo) se reacciona con una amina grasa terciaria para producir el tensoactivo cuaternario deseado. La reacción es convenientemente lograda al combinar y mezclar los reactivos. Es usualmente deseable calentar la mezcla a una temperatura en el rango de 40°C a 100°C, preferiblemente de 60°C a 80°C. Ocasionalmente, puede ser deseable adicionar un solvente a la mezcla de reacción para mantener la mezcla

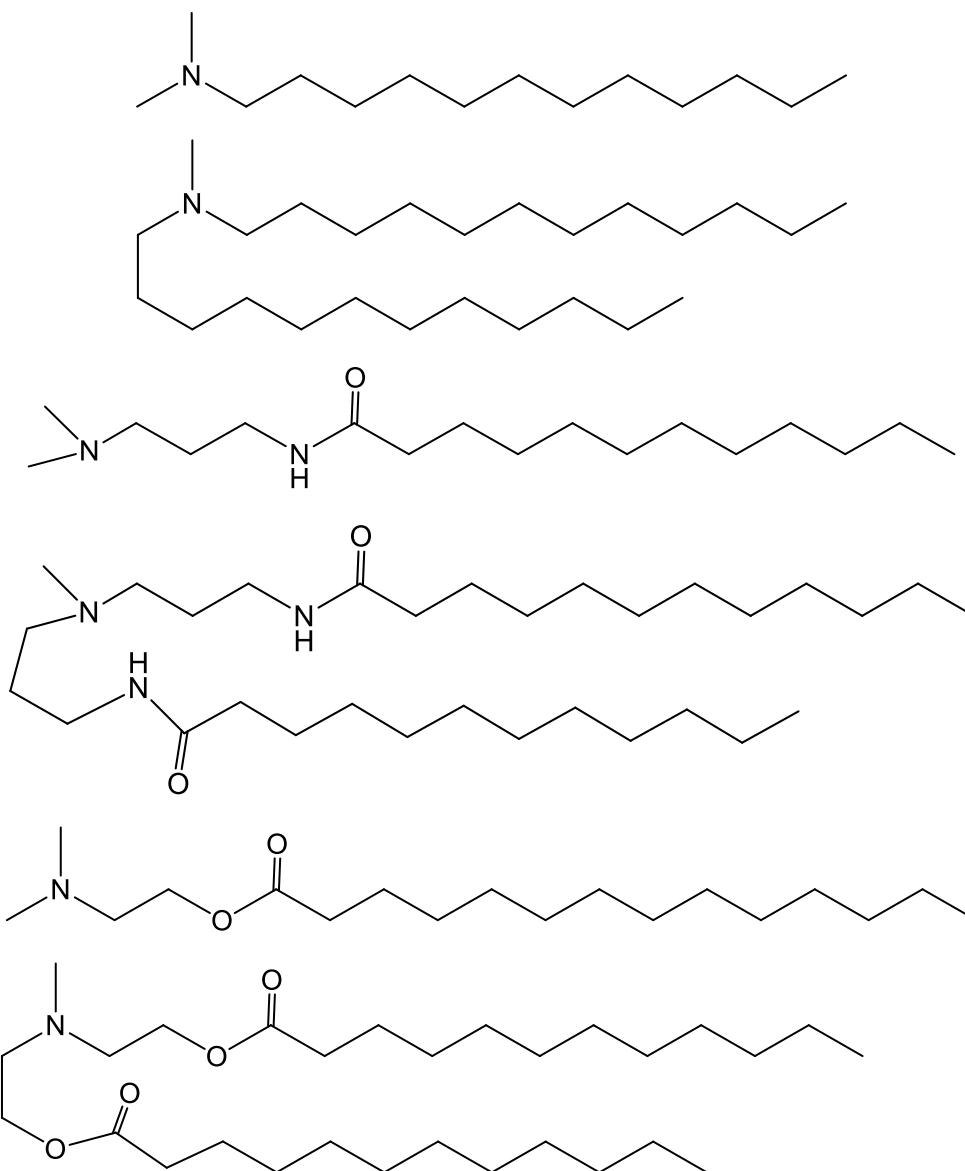
fácilmente agitada. Un alcohol alifático tal como alcohol isopropílico es conveniente para este propósito.

Las aminas grasas terciarias adecuadas son bien conocidas. Varias están comercialmente disponibles; otras son fácilmente sintetizadas por métodos bien conocidos. Algunas de las aminas grasas terciarias se derivan de aceites naturales. Las aminas grasas terciarias pueden tener una o dos cadenas grasas unidas a nitrógeno. Las cadenas grasas pueden ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas. Los restantes grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo C₁-C₄. En algunos aspectos, los restantes grupos alquilo pueden ser enlazados al nitrógeno por uno o más grupos oxialquilenos C₂-C₄. Como se usa acá, "amina grasa terciaria" se refiere a composiciones que pueden incluir una cadena grasa que incorpora una funcionalidad de amida o éster, tal como las amidoaminas y esteraminas discutidas más adelante. Si se desea, los tensoactivos cuaternarios pueden ser producidos en una forma en pasos a partir de aminas grasas terciarias con diferentes longitudes de cadena y/o diferentes grupos funcionales para hacer estructuras no simétricas.

En algunos aspectos, una o más de las cadenas grasas de las aminas grasas terciarias incorporan funcionalidad de amida o éster. Las aminas grasas terciarias que incorporan funcionalidad de amida a menudo son identificadas como "amidoaminas". Las amidoaminas grasas terciarias pueden ser hechas al reaccionar ésteres grasos o ácidos grasos con una N,N-dimetilalquilamina tal como N,N-dimetilpropilamina ("DMAPA"). Las aminas grasas terciarias que incorporan una funcionalidad éster también pueden ser utilizadas. Estas están convenientemente hechas al reaccionar una amina funcional hidroxilo con un ácido graso o éster graso. En un ejemplo, una amina grasa terciaria que tiene funcionalidad de éster es hecha al reaccionar N,N-dimetiletanolamina con un éster graso C₁₀-C₂₄, preferiblemente C₁₂-C₂₀ o un ácido graso C₁₀-C₂₄, preferiblemente C₁₂-C₂₀. En otro ejemplo, una amina grasa terciaria funcional de éster que tiene dos cadenas grasas funcionales

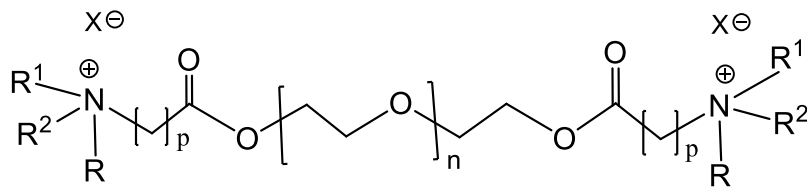
éster está hecha al reaccionar N-metil-dietanolamina con dos equivalentes de un éster graso C₁₀-C₂₄, preferiblemente C₁₂-C₂₀ o un ácido graso C₁₀-C₂₄, preferiblemente C₁₂-C₂₀.

Así, las aminas grasas terciarias adecuadas incluyen las siguientes estructuras simplemente ejemplares (para mostrar la incorporación opcional de funcionalidad de éster o amida):

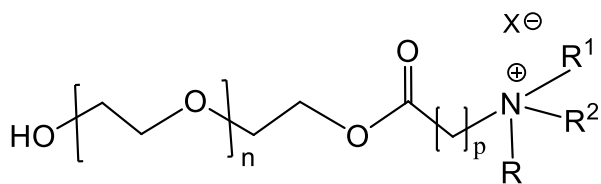


Algunas aminas grasas adecuadas incluyen aminas grasas N,N-dialquil N-alquilo. En algunos aspectos, la amina grasa N,N-dialquil N-alquilo es una amina grasa N,N-dimetil N-alquilo. En algunos aspectos, la porción grasa de la amina tiene de 10 a 24 carbonos, preferiblemente de 12 a 20 carbonos o de 16 a 18 carbonos.

La mezcla de tensoactivo comprende un compuesto cuaternario de monoéster PAG y un compuesto dicuaternario de diéster PAG. En algunos aspectos, el compuesto dicuaternario de diéster PAG tiene la estructura:

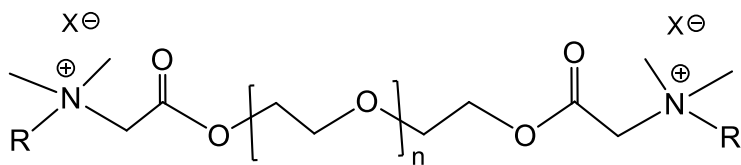


y el compuesto cuaternario de monoéster PAG tiene la estructura

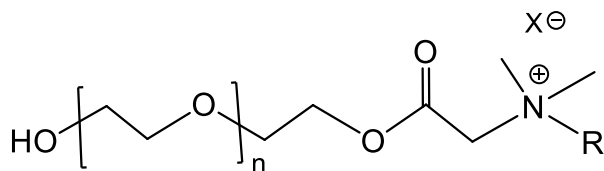


en donde X es OH, Cl, Br, I, o F; cada R es independientemente un grupo alquilo C₁₀-C₂₄ que opcionalmente incorpora una funcionalidad de amida o éster; R¹ es alquilo C₁-C₄ o R³[OA]_m; R³ es alquilo C₁-C₄; OA es un grupo oxialquileno C₂-C₄; m es de 1 a 5; p es de 1 a 5; R² es R o R¹; y n está en el rango de 4 a 90, preferiblemente de 8 a 50. Preferiblemente, X es Cl o Br, más preferiblemente Cl. En algunos aspectos, R es un grupo alquilamino o alquilo C₁₂-C₂₀, un grupo alquilamino o alquilo C₁₄-C₁₈, o un grupo alquilamino o alquilo C₁₆-C₁₈. En aspectos preferidos, R es un grupo alquilo C₁₆-C₁₈. En algunos aspectos, R¹ es etilo o metilo, preferiblemente metilo. En algunos aspectos, OA es oxietileno y/o oxipropileno, preferiblemente oxietileno. En algunos aspectos, m es 1 o 2. En algunos aspectos, p es de 1 a 3, preferiblemente 1.

En algunos aspectos, el compuesto dicuaternario de diéster PAG tiene la estructura:



y el compuesto cuaternario de monoéster PAG tiene la estructura:



en donde X es Cl o Br, preferiblemente Cl; cada R es independientemente un grupo alquilo C₁₆-C₁₈; y n está en el rango de 8 a 50. En algunos aspectos, n está en el rango de 9 a 15, como cuando se utiliza PEG 600 como reactivo; en otros
5 aspectos, n está en el rango de 30 a 40, como cuando se utiliza PEG 1500 como reactivo.

En algunos aspectos, el tensoactivo está hecho al reaccionar un polialquilenglicol con ácido cloroacético, seguido por una reacción con amina grasa N,N-dialquilo C₁₆-C₁₈, preferiblemente una amina grasa N,N-dimetilo C₁₆-C₁₈, o con
10 una amidoamina grasa N,N-dialquilo C₁₆-C₁₈, preferiblemente una amidoamina grasa N,N-dimetilo C₁₆-C₁₈.

En algunos aspectos, el tensoactivo cuaternario es producido al reaccionar PEG 600 o PEG 1500 con al menos dos equivalentes molares de un ácido haloacético, preferiblemente ácido cloroacético, para obtener una mezcla que
15 comprende ésteres mono y bis(α-halometilo), seguido por reacción con una amina de alquilo N,N-dimetil C₁₆-C₁₈.

En algunos aspectos, el tensoactivo cuaternario tiene un peso molecular promedio en el rango de 750 g/mol a 5000 g/mol, de 800 g/mol a 4000 g/mol, o de 1000 g/mol a 2500 g/mol.

20 En algunos aspectos, el tensoactivo cuaternario tiene una biodegradabilidad en agua de mar de acuerdo con OECD 306 mayor a 60% dentro de 28 días. Las determinaciones de biodegradabilidad se discuten en mayor detalle más adelante.

La salmuera acuosa

25 Oleoductos y otros equipos metálicos usados en aplicaciones industriales, particularmente las superficies metálicas en la industria de petróleo y gas que están

expuestas a agua marina en plataformas de perforación fuera de costa, pozos en tierra, u otros ambientes con salmuera, se pueden corroer rápidamente si se dejan sin protección. Como se usa acá, “salmuera acuosa” se refiere a agua de mar u otras mezclas acuosas que contienen sales que son corrosivas a metales y aleaciones de metal tales como acero de carbono. La composición de la salmuera acuosa a menudo será característica del pozo, bien sea que es agua de océano o la salmuera presente en un pozo de tierra.

El agua marina contiene aproximadamente 3.5% de cloruro de sodio. El agua de mar sintética es convenientemente hecha al combinar 3.5% en peso de NaCl, 0.11% en peso de dihidrato de CaCl_2 , 0.067% en peso de hexahidrato de MgCl_2 , y 96.32% en peso de agua. Esta mezcla también es referida acá como “NACE 3.5%”, y es usada para probar la resistencia a corrosión de las composiciones inhibitoras. “Salmuera Forties” se refiere a una composición de salmuera relevante a formaciones del Mar del Norte, y es convenientemente hecha como se describe en la sección experimental más adelante.

Tratamiento de la superficie metálica

Las superficies metálicas están en todos lados en las operaciones industriales, y especialmente en equipos necesarios para la industria del petróleo y gas. Varias de estas superficies, particularmente las superficies internas de oleoductos, están periódicamente o continuamente en contacto con salmuera acuosa. La mayoría de los metales y aleaciones se corroerán naturalmente debido a que los metales prefieren existir en formas termodinámicamente más estables, particularmente óxidos. De preocupación particular son los metales que se pueden corroer rápidamente cuando se exponen a salmueras, especialmente composiciones que contienen hierro tales como acero de carbono y varias aleaciones de acero. Al exponer la superficie metálica a una composición formadora

de película que contiene un inhibidor de corrosión, el metal tendrá una tendencia reducida a corroerse.

La superficie metálica es tratada o recubierta con una composición formadora de película que comprende un tensoactivo cuaternario como se describió
5 anteriormente. La forma en la que el tratamiento es realizado depende de varios factores, incluyendo la naturaleza de la aplicación, la ubicación del pozo u otro equipo, si la superficie metálica está continuamente expuesta a una salmuera acuosa, donde se ubica la superficie metálica, y otros factores que serán de interés para el experto en la materia. En algunos aspectos, por ejemplo, puede ser deseable
10 inyectar o dosificar una concentración deseada de la composición formadora de película en una combinación de fases de aceite y salmuera acuosa que están en contacto continuo con un oleoducto, engranaje, ajuste, válvula, pistón, bomba, y otro equipo metálico. En algunos aspectos, el tensoactivo cuaternario es usado en la salmuera acuosa a una concentración en el rango de 0.1 ppm a 1000 ppm, o de 1
15 ppm a 500 ppm, o de 10 ppm a 100 ppm.

Medición de la resistencia a corrosión

Las tasas de corrosión son usualmente medidas en “milésimas por año” (mpy) y se han contemplado varios métodos de prueba para evaluar la corrosión
20 bajo condiciones que simulan oleoductos en operación. Algunas de estas pruebas se basan en resistencia a polarización lineal (LPR). La prueba LPR discutida más adelante, como otras pruebas similares, emplea un electrodo de acero giratorio como el electrodo de trabajo. El método de prueba de burbuja (también discutido más adelante) evalúa la capacidad de un inhibidor de corrosión de particionarse de
25 una fase aceitosa a una fase de salmuera acuosa en la ausencia de agitación. Como lo apreciará el experto en la materia, el método inventivo no se limita a ningún método particular de medición de las tasas de corrosión.

En algunos aspectos, las composiciones formadoras de película usadas en el método inventivo suministran una eficiencia de 18 horas de por lo menos 75% cuando se mide a 80°C en NACE 3.5% salmuera/aceite mineral a 25 ppm de concentración del tensoactivo cuaternario a 25% de contenido activo en metanol en el método de prueba de burbuja descrito acá usando un electrodo de trabajo de acero, un electrodo de platino, y un electrodo de calomel estándar.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención; el experto en la materia reconocerá varias variaciones que están dentro del espíritu de la invención y el alcance de las reivindicaciones.

EJEMPLO 1

Preparación de Inhibidor de Corrosión A

Polietilenglicol (PEG 600, 642.6 g, 1.07 mol) es cargado en un recipiente de reacción equipado con agitador mecánico, manta calentadora, columna de destilación, y entrada de nitrógeno. El PEG es calentado bajo nitrógeno a 80°C. se adiciona ácido cloroacético (202.4 g, 2.14 mol) con agitación. La mezcla de reacción es calentada de 155°C a 160°C por 6 h mientras se remueve el agua por destilación. Después de probar el valor de ácido, se resume el calentamiento por otras 15 h hasta que el valor de ácido es 0.18 meq/g, indicando aproximadamente 1.7% en peso de ácido cloroacético residual. El producto de reacción es una mezcla de mono y bis(ésteres α -clorometil) de PEG 600.

Una porción del producto del primer paso (503.3 g) es cargada en un reactor. Se adiciona N,N-Dimetilhexadecilamina (335.4 g), y la mezcla es calentada a 75°C por 3 h. La mezcla se vuelve viscosa y es difícil de agitar. El producto es un sólido café a 25°C y un líquido ámbar a 50°C. Acidez: 0 meq/g; alcalinidad: 0.081 meq/g; pH (5% de agua en alcohol isopropílico): 7.1; activos: 100%.

EJEMPLO 2

Preparación de Inhibidor de Corrosión B

Polietilenglicol (PEG 1500, 540 g, 0.36 mol) es cargado en un recipiente de reacción equipado como se describió anteriormente. El PEG es calentado bajo nitrógeno a 150°C. Se adiciona ácido cloroacético (68.5 g, 0.73 mol) y butóxido de titanio(IV) (1.1 g). La mezcla de reacción es calentada a 150°C por 18 h mientras se remueve el agua por destilación hasta que el número de ácido alcanza 0.12 meq/g. El producto de reacción es una mezcla de mono y bis(ésteres α -clorometilo) de PEG 1500.

Una porción del producto del primer paso (260 g) es cargada en un reactor. Se adiciona N,N-Dimetilhexadecilamina (85.9 g, 0.315 mol)), y la mezcla es calentada a 75°C por 5 h mientras se adiciona alcohol isopropílico (38 g total) como sea necesario para permitir la agitación. El producto tiene acidez: 0.13 meq/g; alcalinidad: 0.045 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO 3

Preparación de Inhibidor de Corrosión C

Una porción del producto de mono y bis(ésteres α -clorometilo) del Ejemplo 2 (122 g) es cargado en un reactor. Se adiciona N,N-Dimetilhexadecilamina (44.3 g, 0.148 mol)), y la mezcla es calentada a 75°C por 6 h mientras se adiciona alcohol isopropílico (18 g total) como sea necesario para permitir la agitación. El producto tiene acidez: 0.12 meq/g; alcalinidad: 0.069 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO 4

Preparación de Inhibidor de Corrosión D

El procedimiento del Ejemplo 1 es generalmente seguido usando PEG 600 (476 g), ácido cloroacético (159.5 g), y N,N-dimetilhexadecilamina (176.7 g). El

producto, un líquido ámbar a 50°C y un sólido blanco a 20°C, tiene acidez: 0.23 meq/g; alcalinidad: 0.155 meq/g; pH (5% de agua en alcohol isopropílico): 7.25; activos: 90% en alcohol isopropílico.

5

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Preparación de Inhibidor de Corrosión E

Una muestra de la mezcla de mono y bis(éster α -clorometilo) a base de PEG 600 producida en el Ejemplo 4 (317 g) es reaccionada con una mezcla de N,N-dimetildodecilamina y N,N-dimetiltetradecilamina (200 g, 0.88 mol). El producto, una
10 pasta amarilla a 20°C, tiene acidez: 0.30 meq/g; alcalinidad: 0.227 meq/g; pH (5% de agua en alcohol isopropílico): 7.85; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

Preparación de Inhibidor de Corrosión F

15 Polietilenglicol (PEG 4000, 500 g, 0.125 mol) es cargado en un recipiente de reacción equipado como se describió anteriormente. El PEG es calentado bajo nitrógeno a 150°C. Se adiciona ácido cloroacético (24.6 g, 0.26 mol) y butóxido de titanio(IV) (1.0 g). La mezcla de reacción es calentada a 150°C por 18 h mientras se remueve el agua por destilación hasta que el número de ácido alcanza 0.12 meq/g.
20 El producto de reacción es una mezcla de mono y bis(ésteres de α -clorometilo) de PEG 4000.

El producto del primer paso (520 g) es cargado en un reactor. Se adiciona N,N-Dimetilhexadecilamina (71.0 g, 0.26 mol), y la mezcla es calentada a 75°C por 6 h mientras que se adiciona alcohol isopropílico (66 g total) como sea necesario
25 para permitir la agitación. El producto tiene alcalinidad: 0.118 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

Preparación de Inhibidor de Corrosión G

El procedimiento del Ejemplo Comparativo 6 es generalmente seguido para preparar la mezcla de mono y bis(ésteres de α -clorometilo) de PEG 4000.

El producto del primer paso (520 g) es cargado en un reactor. Se adiciona N,N-Dimetilhexadecilamina (77.0 g, 0.26 mol), y la mezcla es calentada a 75°C por 6 h mientras que se adiciona alcohol isopropílico (66 g total) como sea necesario para permitir la agitación. El producto tiene acidez: 0.30 meq/g; alcalinidad: 0.11 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO COMPARATIVO 8

Preparación de Inhibidor de Corrosión H

El procedimiento del Ejemplo 1 es generalmente seguido para producir la mezcla de mono y bis(ésteres de α -clorometilo) de PEG 600. Una porción de esta mezcla (8.0 g) es combinada en un recipiente de reacción con una amidoamina (6.0 g, 0.022 mol) generada de una mezcla de éster de metilo C₂-C₁₄ y dimetilaminopropilamina (DMAPA), después de remoción de metanol. Los reactivos son agitados y calentados a 65°C por 48 h. Se adiciona alcohol isopropílico (1.6 g) cuando el producto se vuelve demasiado viscoso para agitar. El producto tiene alcalinidad: 0.12 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO COMPARATIVO 9

Preparación de Inhibidor de Corrosión I

El procedimiento del Ejemplo 1 es generalmente seguido para producir la mezcla de mono y bis(ésteres de α -clorometilo) de PEG 600. Una porción de esta mezcla (7.2 g) es combinada en un recipiente de reacción con una amidoamina (7.0 g, 19 mmol) generada de un éster de metilo C₁₆-C₁₈ y DMAPA, después de remoción de metanol. Los reactivos son agitados y calentados a 65°C por 48 h. Se adiciona alcohol isopropílico (1.6 g) cuando el producto se vuelve demasiado viscoso para

agitar. El producto tiene alcalinidad: 0.19 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO COMPARATIVO 10

5 Preparación de Inhibidor de Corrosión J

El procedimiento del Ejemplo 2 es generalmente seguido para producir una mezcla de mono y bis(ésteres de α -clorometilo) de PEG 1500. Una porción de esta mezcla (53.0 g) es combinada en un recipiente de reacción con una amidoamina (23.3 g, 65 mmol) generada de un éster de metilo C₁₆-C₁₈ y DMAPA, después de
10 remoción de metanol. Los reactivos son agitados y calentados a 65°C por 48 h. Se adiciona alcohol isopropílico (8.5 g) cuando el producto se vuelve demasiado viscoso para agitar. El producto tiene alcalinidad: 0.67 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 11

Preparación de Inhibidor de Corrosión K

El procedimiento del Ejemplo 2 es generalmente seguido para producir una mezcla de mono y bis(ésteres de α -clorometilo) de PEG 1500. Una porción de esta mezcla (53.0 g) es combinada en un recipiente de reacción con una amidoamina
20 (18.0 g, 64 mmol) generada de un éster de metilo C₁₂-C₁₄ y DMAPA, después de remoción de metanol. Los reactivos son agitados y calentados a 65°C por 48 h. Se adiciona alcohol isopropílico (8.0 g) cuando el producto se vuelve demasiado viscoso para agitar. El producto tiene alcalinidad: 0.14 meq/g; activos: 90% en alcohol isopropílico.

25

EJEMPLO COMPARATIVO 12

Preparación de Inhibidor de Corrosión L

Etilenglicol ("MEG", 129 g, 2.08 mol) es cargado en un recipiente de reacción equipado como se describió anteriormente. El MEG es calentado bajo nitrógeno a 60°C. Se adicionó cuidadosamente ácido cloroacético (391 g, 4.14 mol) por 0.5 h, y la mezcla se calentó gradualmente a 150°C por 7 h mientras se remueve agua por destilación hasta que el número de ácido alcanza 0.31 meq/g. El producto de reacción esperado es el bis(éster de α -clorometilo) de etilenglicol.

Una porción del producto del primer paso (158 g) es cargada en un reactor. N,N-Dimetildodecilamina (319 g, 1.5 mol) es calentado, luego adicionado, y la mezcla es calentada a 75°C por 1 h mientras se adiciona alcohol isopropílico (100 g total) como sea necesario para permitir la agitación. El producto tiene alcalinidad: 0.140 meq/g; activos: 83% en alcohol isopropílico.

EJEMPLO COMPARATIVO 13

Preparación de Inhibidor de Corrosión M

Una porción del producto del primer paso del Ejemplo Comparativo 12 (175 g) es cargada en un reactor. N,N-Dimetiltetradecilamina (400 g, 1.66 mol) es calentado, luego adicionado, y la mezcla es calentada a 75°C por 1 h mientras se adiciona alcohol isopropílico (100 g total) como sea necesario para permitir la agitación. El producto tiene alcalinidad: 0.170 meq/g; activos: 85% en alcohol isopropílico.

NACE 3.5%

El agua de mar sintética es hecha al combinar 3.5% en peso de NaCl, 0.11% en peso de dihidrato de CaCl_2 , 0.067% en peso de hexahidrato de MgCl_2 , y 96.32% en peso de agua.

Salmuera Forties

La “salmuera Forties” es hecha en dos partes. La primera parte es hecha al combinar cloruro de sodio (49.15 g), hexahidrato de cloruro de magnesio (2.79 g), cloruro de potasio (0.47 g), dihidrato de cloruro de calcio (6.71 g) y agua (600.9 g). La segunda parte es hecha al combinar bicarbonato de sodio (0.45 g) con agua (39.55 g). La primera parte de la salmuera Forties es saturada con dióxido de carbono antes de adicionar la solución de bicarbonato de sodio acuoso en ésta. Esto evita la formación de carbonato de calcio.

Prueba de Resistencia a Corrosión (Resistencia de Polarización Lineal “LPR”)

La inhibición a la corrosión de varias muestras de prueba es evaluada en agua de mar sintética (“NACE 3.5%”, 3.5% contenido de NaCl) de salmuera Forties usando una técnica de resistencia de polarización lineal bien conocida a 50°C con un electrodo de trabajo de acero de carbono (girador configurado a 3000 rpm), un electrodo contador de platino, y un electrodo de referencia de calomelanos estándar. Los electrodos se ubican en una celda de vidrio recubierta que contiene 700 mL de agua de mar, y la muestra de inhibición a corrosión (70 mg de una solución activa al 5%, resultando en una dosificación de 5 ppm) es inyectada después que se ha registrado una tasa de corrosión de línea base. El agua de mar es pre burbujeada con dióxido de carbono para remover oxígeno, y el dióxido de carbono es introducido a 50 mL/min durante la prueba para mantener un pH constante.

Con el inhibidor de corrosión presente, la tasa de corrosión de base línea en agua marina sintética está en el rango de 180 a 300 mpy (milésimas por año). Después de la inyección de la muestra de inhibidor de corrosión, los datos son recolectados por aproximadamente 16 h. Los datos de tasa de corrosión son medidos y monitoreados como una función del tiempo usando un potenciostato Gamry. Se utiliza el software base Gamry para el análisis. Se registran las tasas de corrosión inicial y final. Los resultados de esta prueba aparecen en la Tabla 1. El resultado de la muestra de las pruebas se muestra en las Figuras 1 a 4; las Figuras

1 y 2 ilustran una inhibición a corrosión exitosa, mientras que las Figuras 3 y 4 muestran resultados de experimentos no exitosos.

Método de prueba de burbuja

5 La prueba mide la capacidad de un inhibidor de corrosión de particionarse en una fase de salmuera acuosa de una fase de hidrocarburo y de este modo, proteger un electrodo de acero de corrosión por parte de la salmuera. El paso incluye una tetera de 1 L equipada con un electrodo de trabajo de acero, un electrodo de platino, un electrodo de calomelanos estándar, una tapa abrazable, una salida de gas, una
10 manta calentadora, un controlador de temperatura, y un puerto de inyección. No se utiliza agitación. Después de ubicar los electrodos, la tetera es cargada con salmuera Forties o salmuera NACE 3.5% (700 g) y aceite mineral LVT 200 (300 g), y la mezcla es equilibrada a 80°C. Las muestras de inhibidor de corrosión (2.5 g) son diluidas con metanol (7.5 g); en algunos casos, las muestras son calentadas a
15 50°C para hacer una solución homogénea. Un valor de resistencia a corrosión es medido y registrado. Una muestra de 100 µL (dosificación de 25 ppm) es luego inyectada en la fase de aceite mineral. El valor de resistencia a corrosión a 2 h y 18 h después que la muestra es inyectada es determinado y reportado. Los resultados de los experimentos de prueba de burbuja se reportan en la Tabla 2. El resultado
20 de muestra de las pruebas se muestra en las Figuras 5 a 10; las Figuras 5 a 8 ilustran inhibición a corrosión exitosa, mientras que la Figura 9 muestra únicamente una mejora marginal y la Figura 10 muestra un experimento no exitoso.

Biodegradabilidad

25 Un laboratorio de prueba externo evaluó las muestras de inhibidores de corrosión de acuerdo con OECD 306 (Lineamiento OECD de Prueba de Químicos – Biodegradabilidad en Agua de Mar OECD, París). Un material “fácilmente biodegradable” demuestra >60% de biodegradación en 28 días en la prueba.

Una muestra del inhibidor de corrosión A se había biodegradado 65% el Día 20 de la prueba de 28 días y se consideró como “fácilmente biodegradable” de acuerdo con el criterio de prueba.

Resultados:

Como se muestra en la Tabla 1, los buenos resultados en la prueba LPR en salmuera NACE 3.5% o Forties se demuestran con un tensoactivo cuaternario hecho al reaccionar PEG 600 con ácido cloroacético, seguido por cuaternización con una amina de alquilo N,N-dimetil C₁₆ (inhibidores A y D).

Los buenos resultados en esta prueba también son logrados con un tensoactivo Gemini hecho de forma similar a partir de etilenglicol, ácido cloroacético, y alquilamina de N,N-dimetil C₁₂ (o C₁₄).

Los resultados pobres son observados cuando el tensoactivo cuaternario es hecho a partir de PEG 4000 y una alquilamina de N,N-dimetil C₁₆-C₁₈, a partir de PEG 600 y una alquilamina de N,N-dimetil C₁₂-C₁₄, a partir de PEG 600 y una amidoamina C₁₆-C₁₈, o a partir de PEG 1500 y una amidoamina C₁₆-C₁₈.

Table 1. Resultados de Corrosión: Método LPR				
Inhibidor de Corrosión	Descripción	Salmuera	CR inicial (mpy)	CR final (mpy)
A	PEG 600/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	86	10
D	PEG 600/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	176	6.0
D	PEG 600/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	264	20
D	PEG 600/ amina C ₁₆	Salmuera Forties	138	3.5
D	PEG 600/ amina C ₁₆	Salmuera Forties	107	9.1
E*	PEG 600/ amina C ₁₂ -C ₁₄	NACE 3.5%	126	123
F*	PEG 4000/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	154	188
G*	PEG 4000/ amina C ₁₈	NACE 3.5%		fails
I*	PEG 600/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	156	90
J*	PEG 1500/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	218	196
K*	PEG 1500/ amidoamina C ₁₂ -C ₁₄	NACE 3.5%	200	237

L*	MEG/ amina C ₁₂	NACE 3.5%	195	17
M*	MEG/ amina C ₁₄	NACE 3.5%	132	5.1
* Ejemplo comparativo				

Como se muestra en la Tabla 2, los buenos resultados en la prueba de burbuja pueden ser logrados en salmuera NACE 3.5% o salmuera Forties con tensoactivos cuaternarios hechos usando alquilaminas de N,N-dimetil C₁₆-C₁₈ y PEG que tiene un promedio de 10 a 50 grupos EO, tal como PEG 600 y PEG 1500 (inhibidores A, B y C). En contraste, los resultados pobres se ven con tensoactivos basados en PEG 4000 (inhibidor comparativo F), tensoactivos basados en una amidoamina C₁₆-C₁₈ o C₁₂-C₁₄ (inhibidores comparativos H, I, y J), y tensoactivos a base de una alquilamina de N,N-dimetil C₁₂-C₁₄ (inhibidor comparativo K). Sorprendentemente, los tensoactivos Gemini (inhibidores comparativos L y M) también fallan en la prueba de burbuja a pesar de suministrar buenos resultados en la prueba LPR. La mayor hidrofiliidad del enlace PEG puede ayudar a facilitar la migración de los inhibidores inventivos en la fase acuosa.

Tabla 2. Resultados de Corrosión: Método de Prueba de Burbuja						
CI	Descripción	Salmuera	CR inicial (mpy)	CR 2 h (mpy)	CR final (mpy)	18-h efic. (%)
A	PEG 600/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	248	165	48	81
B	PEG 1500/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	248	239	88	65
C	PEG 1500/ amina C ₁₈	NACE 3.5%	232	154	53	77
A	PEG 600/ amina C ₁₆ + 2-mercaptoetanol	NACE 3.5%	230	19	21	91
A	PEG 600/ amina C ₁₆	Salmuera Forties	183	64	24	87
B	PEG 1500/ amina C ₁₆	Salmuera Forties	189	80	23	88
C	PEG 1500/ amina C ₁₈	Salmuera Forties	175	85	34	81
A	PEG 600/ amina C ₁₆ + 2-mercaptoetanol	Salmuera Forties	188	12	14	93
F*	PEG 4000/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	149	--	72	52
F*	PEG 4000/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	150	--	64	57

F*	PEG 4000/ amina C ₁₆	NACE 3.5%	214	--	105	51
H*	PEG 600/ amidoamina C ₁₂ -C ₁₄	NACE 3.5%	173	--	280	0
H*	PEG 600/ amidoamina C ₁₂ -C ₁₄	NACE 3.5%	155	--	195	0
I*	PEG 600/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	175	--	88	50
I*	PEG 600/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	258	--	160	38
J*	PEG 1500/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	129	--	137	0
J*	PEG 1500/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	118	--	149	0
J*	PEG 1500/ amidoamina C ₁₆ -C ₁₈	NACE 3.5%	164	--	135	18
K*	PEG 1500/ amidoamina C ₁₂ -C ₁₄	NACE 3.5%	184	--	216	0
L*	MEG/ amina C ₁₂	NACE 3.5%	138	--	192	0
L*	MEG/ amina C ₁₂	NACE 3.5%	115	--	149	0
M*	MEG/ amina C ₁₄	NACE 3.5%	130	--	181	0
M*	MEG/ amina C ₁₄	NACE 3.5%	164	--	212	0
* Comparative example Conditions: 80°C, 25 ppm corrosion inhibitor. CR _{final} determined at 18 h (inhibitors A-C) or 20 h (inhibitors F-M).						

Los ejemplos anteriores pretenden ser únicamente ilustraciones; las siguientes reivindicaciones definen la materia objeto inventiva.