

INHIBIDOR DE CORROSIÓN DE MODO DUAL PARA PROCESOS DE HIDROCARBUROS

Esta solicitud reclama prioridad a la Solicitud Provisional No. 62 / 869,261, presentada el 1
5 de julio de 2019. Todo el contenido de la solicitud anterior se incorpora en el presente documento como referencia en su totalidad.

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

Esta solicitud está dirigida a métodos y composiciones para el tratamiento de inhibidores de
10 corrosión en sistemas fluidos, como los utilizados en procesos industriales de hidrocarburos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El acero al carbono es el material más utilizado para la construcción de tuberías y equipos de
producción asociados. La presencia de CO₂, H₂S y agua provocan una corrosión
significativa. La corrosión se puede controlar, en parte, mediante el diseño y la selección de
15 materiales resistentes a la corrosión, pero los costos de capital se pueden reducir
significativamente con el uso de aceros de menor aleación en combinación con una práctica
apropiada de control de la corrosión. El uso de inhibidores de corrosión es uno de los
métodos más prácticos y rentables para combatir la corrosión en pozos y líneas de flujo de
petróleo y gas. Una variedad de compuestos orgánicos que generalmente contienen
20 heteroátomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo o azufre actúan como inhibidores de la corrosión
para aceros. Estos compuestos incluyen aminas, sales de alquil imidazolina, compuestos de
amonio cuaternario, sales de alquil piridinio, alquil amidas, triazoles, oxadiazoles, derivados
de tiourea, tiosemicarbazida, tiocianatos y combinaciones de los mismos.

Los inhibidores de corrosión a base de imidazolina son compuestos tensioactivos catiónicos
25 ampliamente utilizados para proteger las tuberías de la corrosión en la industria del petróleo y

el gas. Los tensioactivos tienen afinidad para acumularse en la interfaz de fluidos inmiscibles, lo que da como resultado una disminución correspondiente de la tensión interfacial. Debido a su naturaleza tensioactiva, los inhibidores de corrosión se adsorben en la interfaz entre dos fases, como aire y agua, aceite y agua, o solución y electrodo metálico y forman una barrera protectora contra agentes corrosivos en la superficie del metal. Las propiedades tensioactivas de los inhibidores de corrosión se originan en su estructura molecular anfifílica compuesta por un grupo de cabeza polar y una cola hidrófoba no polar. El grupo de la cabeza polar posee una alta afinidad por un sustrato de acero suave a través de y sea procesos no específicos (fisisorción) o específicos (quimisorción). Debido a su carácter hidrófobo, la cadena de hidrocarburos dispersa eficazmente el agua y las especies acuosas de la superficie del acero.

El tratamiento de la corrosión en sistemas fluidos se logra típicamente mediante la aplicación continua de varios inhibidores de corrosión en el agua, incluidos, por ejemplo, fosfatos, polímeros, cromatos, zinc, molibdatos, nitritos, aminas, ácidos grasos y combinaciones de los mismos. Estos inhibidores funcionan según el principio de cambiar el potencial de corrosión electroquímica del metal corroído en la dirección positiva, lo que indica el retraso del proceso anódico (control anódico), o el desplazamiento en la dirección negativa, lo que indica principalmente un retraso del proceso catódico (control catódico). Los inhibidores de corrosión actúan sobre el cátodo y / o ánodo de la celda de corrosión.

Históricamente, el uso de compuestos de estaño como inhibidor de la corrosión ha sido objeto de cierta experimentación en sistemas industriales de agua. Se sabe que las sales estannosas inhiben la corrosión en agua con bajo contenido de TDS (sólidos disueltos totales) pero, a diferencia de los inhibidores de corrosión más convencionales, no se conocía bien el mecanismo por el cual las sales estannosas inhibían la corrosión. Los programas anteriores

de inhibición de la corrosión utilizaban las sales estannosas de la misma manera que los inhibidores de la corrosión convencionales en los que se introducían dosis de los inhibidores estannosos en los sistemas acuosos para mantener una concentración estannosa mínima para que fueran eficaces.

- 5 Los inhibidores de la corrosión a base de hidrocarburos actuales, como los ácidos diméricos / trímeros y las imidazolininas, son principalmente inhibidores de la corrosión en forma de película. Con el tiempo, estos inhibidores de corrosión pueden fallar y es necesario volver a aplicarlos. A este respecto, los métodos conocidos tienen importantes inconvenientes en lo que respecta a la eficacia, seguridad, coste y suministro generales, particularmente en el
- 10 contexto de los sistemas de hidrocarburos.

Además, otros métodos para tratar sistemas de hidrocarburos implican "pigging". A este respecto, los "pigs" se colocan dentro de la tubería y son forzados a través de la tubería por el flujo impulsado por presión. El pig limpia los residuos de las paredes internas de las secciones de la tubería. Se pueden usar "píldoras químicas" entre dos pigs para tratar

15 tuberías. Se utilizan dos pigs para intercalar el producto químico y garantizar que trate toda la circunferencia de la tubería. Y los inhibidores de corrosión pueden usarse en operaciones de pigging para tratar tuberías. Pero estos métodos son costosos y arriesgados. Además, existe la necesidad de un tratamiento contra la corrosión y la formación de esquirlas más eficaz y duradero. Estos y otros objetivos se abordan en las realizaciones descritas.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Es un objeto de las realizaciones descritas proporcionar inhibidores de la corrosión que sean solubles en hidrocarburos y formen películas en la superficie de la tubería, con la capacidad de descomponerse y liberar inhibidores de corrosión adicionales, solubles en agua, en presencia de agua o H_2S .

En una realización, se proporciona un método para suprimir la corrosión de una superficie de metal corrosible que entra en contacto con una corriente de fluido en un sistema de hidrocarburos. El método comprende introducir en la corriente de fluido un químico de tratamiento que incluye un inhibidor de la corrosión organometálico que tiene un metal y un
5 ácido carboxílico orgánico. El inhibidor de corrosión organometálico es soluble en hidrocarburos y el metal se libera del inhibidor de corrosión organometálico en presencia de agua o H₂S.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las realizaciones descritas proporcionan métodos para tratar sistemas de hidrocarburos con
10 inhibidores de corrosión de carboxilato metálico. Los carboxilatos metálicos son sales metálicas de ácidos carboxílicos. El inhibidor de corrosión es soluble en hidrocarburos (no polar) o dispersable en hidrocarburos y actúa formando una película sobre la superficie del metal. En presencia de agua, el ión metálico se hidroliza del compuesto y se libera sobre la superficie del metal en la fase acuosa, lo que proporciona una protección adicional contra la
15 corrosión.

Las realizaciones de los métodos y composiciones descritos aplican el descubrimiento de una inhibición mejorada de la corrosión a sistemas de fluidos industriales que incluyen, pero no se limitan a, sistemas de hidrocarburos, torres de enfriamiento, sistemas de distribución de agua, calderas, pasteurizadores, tuberías que transportan agua y salmuera, tanques de
20 almacenamiento y similares. Las realizaciones de los métodos y composiciones son particularmente útiles en los procesos de hidrocarburos. Se puede lograr una inhibición mejorada de la corrosión a un costo más bajo y con un menor impacto ambiental al tratar los sistemas de hidrocarburos con carboxilatos metálicos. Las realizaciones descritas forman una película inhibidora muy tenaz y persistente en la superficie del metal corrosible mediante el

tratamiento con carboxilatos metálicos, *es decir*, compuestos organometálicos que comprenden un ácido graso y un componente metálico.

Estos métodos de tratamiento dan como resultado una inhibición sinérgica de la corrosión y una reducción significativa en la cantidad de sal metálica y ácido graso necesarios, lo que es
5 beneficioso para el medio ambiente y reduce el coste del tratamiento. Los métodos proporcionan un tratamiento más económico de sistemas de gran volumen que incluyen, por ejemplo, aplicaciones de un solo paso y otros sistemas en los que el consumo y las pérdidas de agua representan un desafío significativo para la dosificación y el control utilizando tratamientos anticorrosivos convencionales. Los métodos también reducen en gran medida la
10 cantidad de otros inhibidores de corrosión, como las sales estannosas, necesarias para proteger el sistema tratado al reducir las pérdidas de consumo asociadas con la oxidación y la descarga de agua del sistema. Este método de tratamiento también permite que la sal metálica se libere selectivamente (*es decir*, cuando sea necesario) en la superficie del metal cuando esté en contacto con agua o H_2S .

15 El carboxilato de metal

Como se usa en el presente documento, los carboxilatos metálicos son compuestos organometálicos que comprenden un componente metálico con un ácido carboxílico orgánico tal como un ácido graso. El carboxilato metálico descrito puede incluir cualquier sal metálica reactiva adecuada, incluidas, pero no limitadas a, las sales de los metales enumerados en las
20 filas 4 y 5 de la tabla periódica. Por ejemplo, el carboxilato de metal descrito puede incluir estaño, molibdeno, tungsteno, manganeso, boro, aluminio, zinc, circonio, titanio, hierro y níquel. De hecho, las realizaciones de los métodos descritos deberían poder funcionar con cualquier sal metálica capaz de formar óxidos metálicos estables resistentes a la disolución en las condiciones del sistema objetivo. El ácido graso puede ser cualquier ácido carboxílico

adecuado, incluidos los ácidos grasos saturados y de cadena ramificada con una cadena de carbono de 4 a 50 átomos de carbono, y preferiblemente de 5 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, el ácido graso puede incluir ácidos nafténicos, ácidos cíclicos (ácido ciclohexanoico), copolímeros de olefina maleico, (ácido poliisobutilen succínico), ácidos laureth (como laureth-7), otros ácidos modificados con oxirano, ácidos etoxilados, ácido octoico, ácidos propoxilados, ácido oleico, ácido neodecanoico y similares.

En realizaciones, el carboxilato de metal puede ser cualquier carboxilato de metal soluble en hidrocarburo tal como, por ejemplo, octoato estannoso ($\text{Sn} [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2$), oleato estannoso ($\text{SnC}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_4$), neodecanoato estannoso ($\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$) o octoato de zinc ($\text{ZnC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$). En realizaciones preferidas, el carboxilato de metal es octoato estannoso. Se cree que las sinergias únicas se derivan de la combinación de estaño y octoato.

Las realizaciones que utilizan inhibidores estannosos también son beneficiosas si el efluente del sistema tratado se está utilizando de una manera o con un propósito en el que un inhibidor convencional se consideraría un contaminante o de otro modo perjudicial para el uso previsto. Dichos inhibidores de la corrosión a base de estannoso son más tolerantes a la sobredosis en comparación con los programas convencionales de zinc o fosfato que dependen de grandes volúmenes de dispersantes poliméricos para suprimir la formación de depósitos no deseados.

Los inhibidores de la corrosión estannosos adecuados para su uso con los métodos descritos pueden incluir compuestos de estaño (II). El estaño (II) es más soluble en soluciones acuosas que un ion metálico con un estado de oxidación más alto, como el estaño (IV). Para tales metales, las especies en estado de oxidación más bajo se pueden introducir en el sistema tratado, por ejemplo, introduciendo una sal estannosa directamente o alimentando una solución concentrada en el sistema tratado. Los tratamientos con sales estannosas pueden funcionar mediante cualquier mecanismo conocido en la técnica. Por ejemplo, las especies

oxidantes en el tratamiento con sal estannosa pueden convertir los iones estannosos de estaño (II) preferidos en iones estannato de estaño (IV) en gran medida ineficaces (al menos en la corriente de fluido del proceso).

- Los compuestos estannosos sufren oxidación en las superficies metálicas vulnerables, o
- 5 aquellas superficies que necesitan protección contra la corrosión, y forman una película protectora insoluble. Estas superficies metálicas también pueden reaccionar con los compuestos estannosos para formar complejos de metal-estaño, que nuevamente forman películas protectoras sobre la superficie del metal. Los inhibidores estannosos aplicados de acuerdo con los métodos descritos forman una película protectora sobre los metales reactivos.
- 10 El resultado final es una película de estannato, estaño (IV), formada sobre o en la superficie del metal. La insolubilidad y estabilidad de la película de estannato resultante proporciona una barrera eficaz a la corrosión durante un período de tiempo limitado incluso en ausencia de especies estannosas adicionales que se proporcionan en el componente acuoso del sistema tratado.
- 15 Además, en presencia de agua o H_2S , el ión de estaño se hidroliza del compuesto de carboxilato metálico mediante reacciones químicas conocidas. Esto libera estaño y carboxilato adicionales sobre la superficie del metal en la fase acuosa, brindando mayor protección sobre los tratamientos convencionales contra la corrosión. Esta química es impactante porque se puede alimentar a la fase de hidrocarburo, mientras que aún brinda
- 20 protección en la fase acuosa. Con los inhibidores de corrosión de campos petrolíferos convencionales, existe un equilibrio entre la solubilidad / dispersibilidad de los hidrocarburos y la solubilidad / dispersibilidad en agua. En las realizaciones, hay componentes que son completamente solubles en agua y aceite.

El químico de tratamiento

Los métodos descritos pueden incluir el tratamiento de un sistema de hidrocarburos con un químico de tratamiento. El químico de tratamiento puede incluir el carboxilato metálico solo o, si se desea, se puede introducir en el sistema una química adicional de inhibición de la corrosión y / o tratamiento de fluidos conocida en la técnica junto con el carboxilato metálico para mejorar aún más el rendimiento de la corrosión y controlar la deposición de especies no deseadas. Como se apreciará, los métodos de tratamiento de acuerdo con la divulgación pueden combinarse con otras químicas de tratamiento o acondicionamiento que se verían comprometidas por la presencia continua del inhibidor de corrosión.

En realizaciones, el carboxilato de metal descrito se mezcla con uno o más de otros compuestos para formular una química de tratamiento. Estos compuestos sirven para aumentar las propiedades anticorrosivas globales del carboxilato metálico, por ejemplo, aumentando la estabilidad de la película de estaño (IV) y mejorando la humectación con agua y la dispersión del carboxilato metálico en el medio acuoso. El químico de tratamiento puede incluir el carboxilato metálico en cualquier concentración adecuada. Por ejemplo, el carboxilato metálico puede estar presente en el químico de tratamiento en una concentración en un intervalo de 0.1 a 100% en peso, 0.5 a 75% en peso, 1.0 a 50% en peso, preferiblemente 1.0 a 25% en peso, o más preferiblemente 2.5 a 10% en peso. A este respecto, se reconocerá que las realizaciones de tratamiento por lotes y alimentación continua requerirán concentraciones diferentes. Por ejemplo, en el tratamiento por lotes, se puede usar carboxilato metálico sustancialmente puro, *p.ej.*, 25 a 100% en peso, 40 a 100% en peso, o 49 a 100% en peso de solución. Las realizaciones de tratamiento continuo pueden requerir sustancialmente menos concentrado de carboxilato metálico, *p.ej.*, en el intervalo del 0.1 al 25% en peso, del 0.5 al 20% en peso, del 1.0 al 10% en peso, del 1.0 al 7.5% en peso o del 2.5 al 7.5% en peso. En algunos casos, las concentraciones de tratamiento continuo se pueden utilizar en el tratamiento por lotes, *es decir*, 0.1 a 25% en peso, 0.5 a 20% en peso, 1.0 a 10% en peso, 1.0 a 7,5% en

peso, o 2.5 a 7.5% en peso de solución, con el fin de alimentar soluciones diluidas dependiendo de la demanda del sistema.

El químico de tratamiento puede incluir un co-inhibidor. Por ejemplo, el químico de tratamiento puede incluir dietilentriamina imidazolina de aceite de resina (imidazolina TOFA / DETA) u otros co-inhibidores como imidazolina TOFA / AEEA, imidazolinas sustituidas, otros ácidos grasos, ácidos grasos dímeros, ácidos grasos trímeros, combinaciones de ácidos grasos dímeros / trímeros, aminas cuaternarias. TOFA se define como un ácido graso de aceite de resina con ácido oleico como componente principal. La imidazolina TOFA / DETA es un inhibidor de corrosión dispersable en agua. La imidazolina TOFA / DETA se prepara haciendo reaccionar el ácido graso de aceite de resina (TOFA por sus siglas en inglés), una mezcla de ácidos oleico y linoleico, con dietilentriamina (DETA por sus siglas en inglés). La relación de TOFA a DETA se puede variar para obtener diferentes propiedades. Generalmente, cuanto más TOFA se agrega, más soluble en aceite es el producto. Una fórmula común es 2: 1 imidazolina TOFA: DETA que es muy soluble en aceite. Al hacer la imidazolina (una estructura de anillo cerrado), el primer paso es hacer una amida (una estructura abierta). Por lo tanto, en cualquier producto hay una mezcla de moléculas abiertas y cerradas.

El químico de tratamiento puede incluir el co-inhibidor en cualquier concentración adecuada.

Por ejemplo, el co-inhibidor puede estar presente en el químico de tratamiento en una concentración en un intervalo de 0.1 a 50% en peso, 0.5 a 20% en peso, preferiblemente 1.0 a

10% en peso, o más o más preferiblemente 2.5 a 10% en peso. El químico de tratamiento puede incluir el carboxilato metálico y el co-inhibidor en cualquier proporción adecuada. Por ejemplo, el carboxilato metálico y el co-inhibidor pueden estar presentes en el químico de tratamiento en una proporción de peso en el intervalo de 100: 0.1 a 0.1: 100, 9: 1 a 1: 9, 4: 1 a 1: 4, 3: 1 a 1: 3, preferiblemente 1: 9 a 3: 1, o más preferiblemente 1: 9 a 1: 1.

En las realizaciones, el químico de tratamiento también puede incluir un disolvente, que puede ser un disolvente orgánico. Por ejemplo, el químico de tratamiento puede incluir solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 u otros disolventes tales como disolventes alifáticos, disolventes aromáticos, alcoholes minerales, queroseno, combustible diesel, tolueno, xileno y alcoholes. El solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 (por ejemplo, Aromatic 150) es un solvente conocido usado en aplicaciones industriales tales como aditivos para combustibles, pinturas y revestimientos, pesticidas, limpieza industrial, masillas y selladores y fluidos de proceso. El solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 es un material combustible tanto en forma líquida como en forma de vapor, y tiene una presión de vapor relativamente alta. El químico de tratamiento puede incluir el disolvente en cualquier concentración adecuada. Por ejemplo, el disolvente puede estar presente en el químico de tratamiento a una concentración en un intervalo del 30 al 99% en peso, del 50 al 98% en peso, preferiblemente del 60 al 95% en peso, o más preferiblemente del 70 al 90% en peso.

En las realizaciones, el químico de tratamiento también puede incluir otros compuestos según sea apropiado. Por ejemplo, el químico de tratamiento puede incluir un compuesto anti-suciedad tal como, por ejemplo, aceite mineral, aceites alifáticos pesados o disolventes de bajo punto de ebullición. El aceite mineral ayuda a aumentar las propiedades anti-suciedad del químico de tratamiento porque el aceite mineral no es volátil a temperaturas más altas. En agua o en disolventes de bajo punto de ebullición, el disolvente o el agua se evaporaría cuando se inyectara el químico de tratamiento en un pozo de producción, provocando la precipitación de sólidos. El químico de tratamiento puede incluir el aditivo anti-suciedad en cualquier concentración adecuada. Por ejemplo, el aceite mineral puede estar presente en el químico de tratamiento a una concentración en un intervalo del 1 al 99% en peso, del 10 al 95% en peso, preferiblemente del 15 al 90% en peso.

Además, se pueden utilizar paquetes de tratamiento "más ecológicos" o paquetes de tratamiento diseñados para abordar otros parámetros del funcionamiento del sistema entre las alimentaciones intermitentes del químico de tratamiento para mejorar la calidad del efluente del sistema y / o reducir la necesidad de tratamiento del efluente antes de la descarga.

5 El método de tratamiento

El método y la manera por la cual el químico de tratamiento se infunde en una corriente fluida no está particularmente limitada por esta descripción. El químico de tratamiento se puede infundir en las tuberías del sistema de hidrocarburos en cualquier ubicación de válvula adecuada. El químico de tratamiento se puede añadir a un hidrocarburo puro o una emulsión de fluido a base de hidrocarburo y agua. Los métodos para infundir el químico de tratamiento, incluido el control del flujo de la infusión, pueden incluir un sistema de válvulas múltiples o similar, como entendería un experto en la técnica. Además, el control del tratamiento mientras está en el sistema no está particularmente limitado. El control de la infusión, que incluye frecuencia, duración, concentraciones, cantidades de dosificación, tipos de dosificación y similares, puede controlarse manual o automáticamente mediante, por ejemplo, un algoritmo o un medio ejecutable por ordenador, como una CPU. Estos controles se pueden implementar aún más con capacidades y circuitos de retroalimentación de datos y aprendizaje basado en el historial para adaptar automáticamente los regímenes de tratamiento a las condiciones del sistema y las condiciones ambientales de la superficie metálica. El tratamiento puede ser continuo, intermitente o periódico. El tratamiento se puede agregar a la corriente de fluido junto con el co-inhibidor u otros compuestos, o cada uno se puede agregar por separado.

Los inhibidores de la corrosión se consumen dentro de un sistema tratado de varias formas. Estas rutas de consumo se pueden clasificar como demanda del sistema y demanda de

superficie. Juntos, la demanda del sistema y la demanda de superficie comprenden la demanda total de inhibidores. La cantidad de la composición de tratamiento se puede aplicar basándose en la demanda del sistema y la demanda superficial del inhibidor de carboxilato metálico. Controlar la cantidad de composición de tratamiento puede utilizar una serie de parámetros asociados con las demandas de la superficie y del sistema que incluyen, por ejemplo, la concentración de productos de corrosión en el fluido o agua o la demanda de una superficie del metal para especies reductoras. También se pueden usar otros parámetros, como las velocidades de corrosión en línea y / o el potencial de reducción de oxidación (ORP por sus siglas en inglés) para controlar la frecuencia del tratamiento o el rendimiento del sistema de monitoreo.

La composición inhibidora de corrosión puede dosificarse por inyección, alimentarse por lotes, dosificarse para servicio o alimentarse continuamente. La frecuencia de la dosificación depende de la concentración de la dosis, como se describe en el presente documento, que a su vez se relaciona con si el tratamiento se clasifica en dosificación por inyección, alimentación por lotes, dosificación de servicio o alimentación continua. En general, la alimentación por lotes se considera una dosis única o dosis múltiples separadas por períodos de tiempo. *p.ej.*, 2 semanas a un año o más. La dosificación continua ocurre en un horario mucho más frecuente, *p.ej.*, de 2 a 180 días, trimestral, semanal o diario. La dosificación continua puede proceder alimentando el producto a una concentración de ppm establecida en relación con los caudales del sistema de forma continua, *es decir*, las 24 horas del día durante los 7 días de la semana durante un período de tiempo predeterminado.

En las aplicaciones convencionales de pigging, los tratamientos semestrales o trimestrales son comunes, o en casos donde la corrosión es prevalente, se pueden realizar tratamientos semanales. En algunos sistemas, puede ser beneficioso mantener algún nivel continuo de

inhibidor de corrosión activo en la corriente del proceso de fluido después del período de tratamiento. Mantener un nivel continuo bajo a muy bajo de inhibidor de corrosión activo después de la dosificación del tratamiento puede reducir la frecuencia con la que se necesitan tratamientos posteriores. La duración, el momento y la concentración de las dosis de tratamiento pueden variar con la demanda del sistema como se describe en este documento.

Como se apreciará, la frecuencia de las alimentaciones combinadas y las concentraciones de inhibidor serán necesariamente una función del sistema que se esté tratando y pueden establecerse y / o ajustarse empíricamente con base en datos de prueba o históricos. En realizaciones, la concentración del inhibidor lograda durante el tratamiento puede seleccionarse para exceder la demanda del sistema de línea base y así asegurar que una porción del inhibidor alimentado esté disponible para tratar las superficies metálicas vulnerables.

La duración de la dosificación del tratamiento puede variar de 5 minutos a 2 días, o más preferiblemente, de 10 minutos a 24 horas, en el caso de la dosificación por inyección. En un entorno de pigging, por ejemplo, el tiempo de contacto de una corrida de pig puede ser solo de segundos. El propósito del pig es dejar una fina capa de producto en las paredes de la tubería. Los pigs se mueven a través de la línea muy rápidamente, pero se deja algo de producto. La duración del servicio-dosificación puede ser sustancialmente igual o menor dependiendo de los requisitos de concentración objetivo en la corriente de fluido. De manera similar, la duración de los tratamientos de alimentación continua depende de la demanda del sistema como se describe en este documento.

En las primeras etapas del tratamiento en un sistema con corrosión existente y / o superficies metálicas expuestas, la demanda total de inhibidor será alta, pero disminuirá a medida que las superficies metálicas sean tratadas por el tratamiento inhibidor. Se alcanza un punto final de

tratamiento cuando se tratan todas las superficies y solo queda la demanda del sistema (superficie no metálica). Una vez que se logra un tratamiento eficaz utilizando el período o períodos de tratamiento, el sistema puede funcionar durante períodos prolongados sin la necesidad de ninguna adición futura de inhibidor de corrosión o con un nivel sustancialmente reducido de inhibidor de corrosión.

En otra realización, después del período en el que se añaden niveles sustancialmente reducidos de inhibidor de corrosión, el método puede incluir la introducción en la corriente de fluido de la composición de tratamiento durante un segundo período de tiempo, durante el cual una segunda concentración del inhibidor de corrosión en la corriente de fluido sustancialmente igual o menor que la concentración inicial del inhibidor de corrosión. En el segundo período de tiempo, una segunda concentración del inhibidor de corrosión en la corriente de fluido puede ser sustancialmente igual o menor que la primera concentración del inhibidor de corrosión. La duración del segundo período de tiempo no es particularmente limitada y puede ser más corto o más largo que el primer período de tiempo dependiendo de los requisitos del sistema.

El éxito del tratamiento puede evaluarse controlando la demanda total de inhibidor que, cuando la demanda superficial se suprime o elimina de forma eficaz, será esencialmente igual a la demanda del sistema. La demanda del sistema, a su vez, se puede medir indirectamente monitoreando parámetros como la tasa de corrosión por LPR o usando un corrector, ORP y niveles de oxigenación. Por lo tanto, de acuerdo con una realización, el método de tratamiento puede comprender además medir y controlar una característica de la superficie metálica o corriente de fluido durante o después de los tratamientos para determinar un tiempo para iniciar el tratamiento que comprende el carboxilato metálico y / o una concentración del carboxilato metálico y otros compuestos en la química del tratamiento.

La química del tratamiento se puede dosificar en el sistema de fluidos a cualquier concentración adecuada. En realizaciones de tratamiento continuo, el químico de tratamiento puede dosificarse en el sistema de fluidos a una concentración en un intervalo de 1 a 1,000 ppm, 5 a 500 ppm, preferiblemente 10 a 150 ppm, o más preferiblemente 15 a 50 ppm. En realizaciones de tratamiento por lotes, el químico de tratamiento puede aplicarse "puro" sin ninguna dilución, o en una concentración en la corriente de fluido en un intervalo de 500 a 100,000 ppm, 1,000 a 50,000 ppm o 2,000 a 30,000 ppm. En realizaciones de tratamiento continuo, el carboxilato metálico se puede dosificar en el sistema de fluido a una concentración en un intervalo de 0.01 a 50 ppm, 0.025 a 25 ppm, 0.025 a 10 ppm, 0.1 a 4.5 ppm, 0.25 a 2.5 ppm, preferiblemente 0.5 a 3.75 ppm, o más preferiblemente 0.625 a 1.25 ppm. En las realizaciones de tratamiento por lotes, el carboxilato metálico se puede aplicar en forma pura sin ninguna dilución.

En una realización de tratamiento continuo, el inhibidor de corrosión organometálico está presente en la corriente de fluido en una concentración en un intervalo de 5 a 500 ppm. En una realización alternativa de tratamiento continuo, el inhibidor de corrosión organometálico está presente en el químico de tratamiento en una concentración en un intervalo de 1,000 ppm a 250,000 ppm.

En una realización de tratamiento en lotes, el inhibidor de corrosión organometálico está presente en la corriente de fluido en una concentración en un intervalo de 500 a 10,000 ppm. En una realización alternativa de tratamiento en lotes, el inhibidor de corrosión organometálico está presente en el químico de tratamiento en una concentración en un intervalo de 250,000 a 1,000,000 ppm. En una realización alternativa de tratamiento por lotes, el inhibidor de corrosión organometálico está presente en la corriente de fluido en una concentración en un intervalo de 25,000 a 1,000,000 ppm.

En realizaciones, el químico de tratamiento se puede introducir en sistemas de fluidos abiertos o cerrados. Además, el tratamiento se puede aplicar a la corriente de fluido mientras el sistema de fluido está en línea. Alternativamente, el químico de tratamiento puede introducirse en la corriente de fluido mientras el sistema está fuera de línea, como durante el tratamiento previo de la superficie metálica corrosible antes de que el equipo entre en servicio en el sistema de fluido. En realizaciones preferidas, el químico de tratamiento se introduce en los conductos de un sistema de hidrocarburos mientras el sistema está en línea.

Se contempla además que los métodos y composiciones descritos se pueden aplicar de acuerdo con sistemas conocidos, que pueden estar equipados con la capacidad de monitorear y controlar varios aspectos de las operaciones del sistema, incluyendo, por ejemplo, que la concentración del carboxilato metálico sea suficiente, que la concentración de carboxilato metálico no excede un intervalo objetivo, que la concentración de carboxilato metálico no sea excesiva y / o que los esfuerzos para remediar cualquier carboxilato metálico residual sean eficientes y efectivos.

EJEMPLOS

Los siguientes datos ilustran aplicaciones de los métodos de tratamiento descritos en este documento con respecto a diversos químicos de tratamiento.

Prueba de eficacia de carboxilato metálico

Se probaron varios químicos de tratamiento en cupones de corrosión de acero suave C1010 en celdas de corrosión de vidrio de 1 L, a 40 °C (313,15 K), 1 atm (101325 Pa) de CO₂ manta constante, durante 3 días en agua sintética: NaCl (9.62%), CaCl₂ (0.305%) x 2 H₂O, MgCl₂ (0.186%) x 6 H₂O y 250 ppm de NaHCO₃. Los químicos de tratamiento incluyeron un inhibidor, co-inhibidor y disolvente. El inhibidor incluía varios carboxilatos metálicos y

muestras de control. El co-inhibidor incluye imidazolina TOFA / DETA y muestras de control.

El disolvente fue un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12.

Los siguientes datos ilustrados en la Tabla 1 comparan los químicos de tratamiento que incluyen inhibidores de carboxilato metálico de acuerdo con las realizaciones descritas con los

5 químicos de tratamiento de yacimientos petrolíferos tradicionales.

Muestra	Dosis (ppm)	Inhibidor	Co-inhibidor	Solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 (% en peso)	Inhibición de corrosión (%)
Ejemplo 1	25	Octoato estannoso (2.5% en peso)	Imidazolina TOFA DETA (7.5% en peso)	90.0	80.45
Ejemplo Comparativo 1	25	-	Imidazolina TOFA DETA (10% en peso)	90.0	62.14
Ejemplo Comparativo	25	Dímero de ácido	-	90.0	-21.88

2		(10% en peso)			
Ejemplo Comparativo 3	25	Dímero de ácido (2.5% en peso)	Imidazolina TOFA DETA (7.5% en peso)	90.0	44.73
Ejemplo Comparativo 4	25	Octoato de sodio (10% en peso)	-	90.0	-19.26

Tabla 1: Prueba de eficiencia de carboxilato metálico

Como se ve en la Tabla 1, el químico de tratamiento de acuerdo con las realizaciones descritas, es decir, el Ejemplo 1 que incluye octoato estannoso (2.5%) dio como resultado una inhibición de la corrosión del 80.45%, que fue significativamente mejor que en el químico de yacimientos petrolíferos tradicional del Ejemplo Comparativo 1 que incluye solo imidazolina TOFA / DETA como inhibidor, Ejemplo Comparativo 2 que incluye solo ácido dimérico como inhibidor, Ejemplo Comparativo 3 que incluye dímero de ácido como inhibidor e imidazolina TOFA / DETA como co-inhibidor y Ejemplo Comparativo 4 que incluye solo octoato de sodio como inhibidor.

10 Análisis comparativo de carboxilato metálico

Se probaron varios químicos de tratamiento en cupones de corrosión de acero suave C1010 en celdas de corrosión de vidrio de 1 L, a 40 °C (313,15 K), 1 atm (101325 Pa) de CO₂ manta

constante, durante 3 días en agua sintética: NaCl (9.62%), CaCl₂ (0.305%) x 2 H₂O, MgCl₂ (0.186%) x 6 H₂O y 250 ppm de NaHCO₃. Los químicos de tratamiento incluyeron un inhibidor, co-inhibidor y disolvente. El inhibidor incluía varios carboxilatos metálicos y muestras de control. El co-inhibidor incluye imidazolina TOFA / DETA y muestras de control.

- 5 El disolvente fue un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12.

Se compararon diversos químicos de tratamiento que incluyen inhibidores de carboxilato metálico de acuerdo con las realizaciones descritas y se presentan en la siguiente Tabla 2.

Muestra	Dosis (ppm)	Imidazolina TOFA DETA (% en peso)	Carboxilato metálico (2.5% en peso)	Solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 (% en peso)	Inhibición de corrosión (%)
Ejemplo 2	25	7.5	Octoato estannoso	90.0	80.45
Ejemplo 3	25	7.5	Oleato estannoso	90.0	62.14
Ejemplo 4	25	7.5	Neodecanoato estannoso	90.0	-21.88
Ejemplo 5	25	7.5	Octoato de zinc	90.0	44.73

Tabla 2: Análisis comparativo del carboxilato metálico

Como se ve en la Tabla 2, las químicas de tratamiento que incluyen octoato estannoso (Ejemplo 2) y neodecanoato estannoso (Ejemplo 4) exhibieron una mejor inhibición de la corrosión en comparación con los químicos de tratamiento que incluyen oleato estannoso (Ejemplo 3) y octoato de zinc (Ejemplo 5). Al comparar los Ejemplos 2 y 4, estos datos sugieren que el octoato (Ejemplo 2) es un carboxilato mucho mejor para emparejarse con estaño en un carboxilato metálico que el oleato (Ejemplo 3) y ligeramente mejor que el neodecanoato (Ejemplo 4). Además, los datos muestran que el octoato estannoso (Ejemplo 2) supera al octoato de zinc (Ejemplo 5), lo que sugiere que se derivan sinergias únicas de los carboxilatos metálicos de ácidos grasos / estannosos descritos.

Optimización de la relación de carboxilato metálico

Se probaron varios químicos de tratamiento en cupones de corrosión de acero suave C1010 en celdas de corrosión de vidrio de 1 L, a 40 °C (313,15 K), 1 atm (101325 Pa) de CO₂ manta constante, durante 3 días en agua sintética: NaCl (9.62%), CaCl₂ (0.305%) x 2 H₂O, MgCl₂ (0.186%) x 6 H₂O y 250 ppm de NaHCO₃. Los químicos de tratamiento incluyeron un inhibidor, co-inhibidor y disolvente. El inhibidor fue el octoato estannoso. El co-inhibidor fue imidazolina TOFA / DETA. El disolvente fue un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12.

Se compararon varios químicos de tratamiento que incluyen octoato estannoso, imidazolina TOFA / DETA y un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 en diversas proporciones de contenido y se presentan en la siguiente Tabla 3.

Dosis (ppm)	Imidazolina TOFA DETA (% en peso)	Octoato estannoso (% en peso)	Solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 (% en peso)	Inhibición de corrosión (%)
10	10.0	0.0	90.0	74.62
10	9.0	1.0	90.0	74.29
10	7.5	2.5	90.0	80.86
10	5.0	5.0	90.0	63.12
10	2.5	7.5	90.0	70.02
10	1.0	9.0	90.0	57.21
10	0.0	10.0	90.0	-7.92

Tabla 3: Optimización de la proporción de la composición de tratamiento

Como se ve en la Tabla 3, el químico de tratamiento con 2.5% en peso del carboxilato metálico (es decir, octoato estannoso) y 7.5% en peso del co-inhibidor (*es decir*, imidazolina TOFA / DETA) exhibió la mayor inhibición de la corrosión (80.86%). Además, los datos muestran

claras sinergias resultantes de la combinación de octoato estannoso e imidazolina TOFA / DETA.

Optimización de la dosis de carboxilato metálico

Se probaron varios químicos de tratamiento en cupones de corrosión de acero suave C1010 en celdas de corrosión de vidrio de 1 L, a 40 °C (313,15 K), 1 atm (101325 Pa) de CO₂ manta constante, durante 3 días en agua sintética: NaCl (9.62%), CaCl₂ (0.305%) x 2 H₂O, MgCl₂ (0.186%) x 6 H₂O y 250 ppm de NaHCO₃. Los químicos de tratamiento incluyeron un inhibidor, co-inhibidor y disolvente. El inhibidor fue el octoato estannoso. El co-inhibidor fue imidazolina TOFA / DETA. El disolvente fue un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12.

Se compararon varios químicos de tratamiento que incluyen octoato estannoso, imidazolina TOFA / DETA y un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 varias dosis de contenido y se presentan en la siguiente Tabla 4.

Dosis (ppm)	Imidazolina TOFA DETA (% en peso)	Octoato estannoso (% en peso)	Solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 (% en peso)	Inhibición de corrosión (%)
10	7.5	2.5	90.0	58.19

25	7.5	2.5	90.0	97.86
50	7.5	2.5	90.0	99.10

Tabla 4: Optimización de la dosificación de la composición de tratamiento

Como se ve en la Tabla 4, el químico de tratamiento que incluye octoato estannoso al 2.5% en peso e imidazolina TOFA / DETA al 7.5% en peso se comportó mejor en dosis más altas de hasta 50 ppm, con químicos de 25 ppm y 50 ppm, ambos con un rendimiento

5 significativamente mejor que el químico de 10 ppm.

Prueba de suciedad en rack

Un químico de tratamiento que incluía imidazolina TOFA / DETA (7.5% en peso), octoato estannoso (2.5% en peso), aceite mineral (25%) y un solvente compuesto principalmente de alquilbencenos C10-12 (65% en peso) se sometió a una prueba de suciedad en rejilla a 200 °F (366,48 K, 93.33 °C). La pérdida (%) se refiere a la evaporación del disolvente portador. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6 a continuación.

10

	Estado físico	Color	Claridad	Densidad (g/mL)	Densidad (lb/gal)	pH (puro)	pH (10% en H ₂ O)
Especificación de la calidad	-	-	-	-	-	-	-

Resultado de la prueba	Líquido	Ámbar	Limpio	0.882	7.36	10.59	8.13
------------------------	---------	-------	--------	-------	------	-------	------

Tabla 5: Propiedades de la composición de tratamiento

	Pérdida (%)	Fluidez	Separación	Precipitación
5 min	19.1	Buena	Ninguna	Ninguna
10 min	34.5	Buena	Ninguna	Ninguna
2 min	57.6	Buena	Ninguna	Ninguna

Tabla 6: Prueba de suciedad en rejilla

Estos datos sugieren que no existen propiedades de formación de suciedad negativas asociadas con el químico de tratamiento descrito.

- 5 Se apreciará que las características y funciones descritas anteriormente, o las alternativas de las mismas, se pueden combinar de manera deseable en diferentes métodos y composiciones.

Además, los expertos en la técnica pueden realizar posteriormente diversas alternativas, modificaciones, variaciones o mejoras, y también se pretende que estén incluidas en las realizaciones descritas. Como tal, se pueden realizar varios cambios sin apartarse del espíritu y

- 10 alcance de esta divulgación.