

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 141**

51 Int. Cl.:

<b>C23F 11/06</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/12</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/08</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/18</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/14</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/10</b>	(2006.01)
<b>C23F 11/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2010 PCT/US2010/035250**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10138341**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010 E 10781010 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2435604**

54 Título: **Método para reducir la corrosión de metal**

30 Prioridad:

**17.05.2010 US 781098**  
**26.05.2009 US 181140 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2018**

73 Titular/es:

**BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC (100.0%)**  
**P. O. Box 4740**  
**Houston, TX 77210, US**

72 Inventor/es:

**BABIC-SAMARDZIJA, KSENIJA;**  
**KREMER, LAWRENCE, N.;**  
**POELKER, DAVID, J.;**  
**JOVANCICEVIC, VLADIMIR y**  
**RAMACHANDRAN, SUNDER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 654 141 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para reducir la corrosión de metal

5 Antecedentes de la divulgación

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a aditivos útiles para reducir la corrosión de metal y métodos para su empleo. La invención se refiere en particular a aditivos útiles para reducir la corrosión de metal en sistemas que tienen un pH alcalino y/o la presencia tanto de O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub> y a métodos para su empleo.

Antecedentes de la invención

15 CO<sub>2</sub> es un gas de invernadero que según se cree contribuye al fenómeno conocido como calentamiento global. En 2005, se desprendieron a la atmósfera 25.000 millones de toneladas métricas de CO<sub>2</sub>, y aproximadamente un tercio de las mismas se derivaron de la combustión de carbón para la producción de electricidad. Sería deseable en la técnica del empleo de combustibles fósiles capturar y secuestrar CO<sub>2</sub>.

20 De ello se infiere que las centrales eléctricas de carbón representan el lugar lógico para abordar las estrategias de reducción de las emisiones, ya que son un importante foco de emisiones. Algunas estrategias incluyen, pero sin limitarse a ellas, el almacenamiento subterráneo en formaciones geológicas o emplazamientos en los que se ha agotado el petróleo o el gas, fijación biológica de CO<sub>2</sub> a material vegetal y conversión química a carbonatos minerales hidrosolubles e insolubles en agua. Las estrategias para enterrar CO<sub>2</sub> se denominan generalmente  
25 secuestro de dióxido de carbono. En cambio, la conversión de CO<sub>2</sub> en carbonatos minerales que se pueden utilizar para aplicaciones industriales, como por ejemplo materiales de construcción, puede denominarse transformación de dióxido de carbono, ya que el dióxido de carbono se reutiliza para fines antropogénicos.

30 En los sistemas de carbón (y/o gas natural) intervienen al menos algunas de las tecnologías de separación de carbón conocidas en diferentes puntos. Por ejemplo, generalmente, son conocidas las tecnologías de separación de carbón que separan CO<sub>2</sub> de los gases de salida de la combustión como tecnologías de separación de carbón post-combustión. Las tecnologías de separación de carbón post-combustión conocidas incluyen procesos como por ejemplo, pero sin limitarse a ellos, absorción física, separación criogénica, separación de adsorbente sólido, combustión con transportadores de oxígeno, absorción química y/o separación de membrana.

35 Algunos procesos de absorción química conocidos tratan de eliminar CO<sub>2</sub> de otros gases de la combustión a través de una reacción exotérmica de CO<sub>2</sub> con disolventes de separación, por ejemplo, carbonato potásico, hidróxido sódico y disolvente a base de amina. Los líquidos a base de amina conocidos pueden incluir alcanolaminas, por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, metil etanol amina activada y monoetanolaminas (MEA). El uso de aminoácidos es también conocido. Durante los procesos de absorción química conocidos, por ejemplo, fluyen contra corriente el gas de salida y el líquido a base de amina, como por ejemplo MEA, dentro del absorbente (torre de lavado). El gas de salida puede entrar en la torre de lavado cerca del extremo de la parte inferior, fluir hacia arriba y salir próximo a un extremo en la parte superior opuesta. El líquido puede entrar en la torre de lavado próximo al extremo de la parte superior, fluir hacia abajo y salir próximo al extremo de la parte inferior. En cada uno de los  
45 documentos US 4 102 804 A1, US 4 100 100 A1, US 4 541 946 A1, GB 1 597 038 A, GB 1 591 390 A se divulga un método para mitigar o prevenir la corrosión de superficies de metal añadiendo una composición de inhibición de la corrosión como aditivo a un sistema que tiene CO<sub>2</sub>, en el que el aditivo comprende una sal de alquil piridinio cuaternaria y un tiocompuesto.

50 En la patente estadounidense US 6 866 797 B1 se divulga un sistema en el que está presente tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub>, en el que el sistema es un sistema para capturar y secuestrar CO<sub>2</sub> producido desde combustibles fósiles añadiendo una composición de inhibición de la corrosión como aditivo al sistema, en el que el aditivo comprende una sal de alquil piridinio cuaternaria y, opcionalmente, un tiocompuesto.

55 La patente estadounidense US 4 522 658 A1 divulga un método para inhibir el efecto oxidativo de un entorno oxidativo sobre una superficie de metal utilizando una composición de inhibición de la corrosión que comprende alcohol acetilénico, como por ejemplo alcohol propargílico y un compuesto de amonio cuaternario, como por ejemplo un compuesto de piridinio cuaternario o quinolinio cuaternario.

60 Sumario de la invención

En uno de sus aspectos, la invención es un método para mitigar o prevenir la corrosión de metal, incluyendo dicho método la adición de un aditivo a un sistema en el que:

65 el sistema tiene presentes tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub>;

o el sistema está a un pH alcalino y tiene presente tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub>; y en el que el aditivo comprende una amina aromática cuaternaria que es una piridina cuaternaria o una quinolina cuaternaria y un ingrediente sinérgico seleccionado del grupo que consiste en alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol, butino y diol, 1-butin-1-ol, sulfuro de bis-2-(mercapto-1-metilpropilo), sulfuro de 2-mercaptoetilo, 2-mercaptoetil éter, 1,5-pentanodiol, y combinaciones de los mismos; y en el que el sistema es un sistema de captura o secuestro de CO<sub>2</sub> producido desde combustibles fósiles; y el sistema se utiliza para trasportar o retener gases de combustión.

En otro aspecto más, la invención consiste en el uso de un inhibidor de la corrosión que comprende una amina aromática cuaternaria que es una piridina cuaternaria o una quinolina cuaternaria y un ingrediente sinérgico seleccionado del grupo que consiste en alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol, butino y diol, 1-butin-1-ol, sulfuro de bis-2-(mercapto-1-metilpropilo), sulfuro de 2-mercaptoetilo, 2-mercaptoetil éter, 1,5-pentanodiol, y combinaciones de los mismos, en un proceso para capturar y secuestrar CO<sub>2</sub> producido a partir de la combustión de combustibles fósiles en un sistema utilizado para trasportar o retener gases de combustión y dichos gases de combustión incluyen O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

#### Descripción

En la práctica de la presente invención, se introduce en un sistema un aditivo, tal como se define en la reivindicación 1 registrada actualmente. Para los fines de la presente solicitud, un sistema es u aparato, una sección de un conducto o un sistema de conductos o cualquier otra construcción que incluya metal y una solución acuosa corrosiva. El sistema es un dispositivo o aparato utilizado para separar CO<sub>2</sub> de los gases de combustión. Por ejemplo, en una realización, el sistema al que se hace referencia en la solicitud puede ser una unidad de separación de CO<sub>2</sub> que forma parte de una "unidad de captura de CO<sub>2</sub>". Dichas unidades de captura pueden utilizarse con cualquier forma de procesos de captura de CO<sub>2</sub>, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, almacenamiento subterráneo, fijación biológica y procesos de conversión química.

El método de la solicitud se aplica a un sistema en el que están presentes tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub> o en el que el pH es alcalino y están presentes tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub>.

Para los fines de la presente solicitud, la expresión "O<sub>2</sub> presente" significa que está presente en la solución oxígeno a una concentración de al menos aproximadamente 1 ppm. En algunas realizaciones, el O<sub>2</sub> puede estar presente a una concentración de al menos aproximadamente 2 ppm. En otras realizaciones, el O<sub>2</sub> puede estar presente a una concentración de al menos aproximadamente 3 ppm. En otras realizaciones más, la concentración de O<sub>2</sub> puede ser de hasta un 1 % o, en otras realizaciones, incluso superior.

Para los fines de la presente solicitud la expresión "CO<sub>2</sub> presente" significa que el dióxido de carbono está presente a una concentración de al menos aproximadamente 3 por ciento. En algunas realizaciones, el CO<sub>2</sub> puede estar presente a una concentración de al menos aproximadamente 15 por ciento. En otras realizaciones más, el CO<sub>2</sub> puede estar presente a una concentración de al menos aproximadamente 20 por ciento.

En algunas realizaciones del método de la solicitud, se introducen los aditivos en un sistema básico en el que el pH es alcalino, por ejemplo, al menos 8. En algunas realizaciones el pH es 10 y en otras es 11 o más alto. En otras realizaciones, el pH del sistema es hasta 13.

Los aditivos del método de la solicitud se pueden introducir en un sistema aplicando cualquier método conocido por su utilidad entre las personas especializadas en la técnica para la marcha de dichos sistemas. Por ejemplo, cuando el sistema es una unidad diseñada para extraer CO<sub>2</sub> desde la chimenea de descarga, a veces denominada salida, se puede añadir el aditivo a una amina o una solución de amoníaco utilizada para atrapar el dióxido de carbono. En una aplicación como ésta, se pueden añadir los aditivos directamente a la solución o mezclarlos primero con un disolvente y añadirlos después a la solución.

El aditivo de inhibición de la corrosión incluye un componente seleccionado entre aminas aromáticas cuaternarias, es decir, una piridina cuaternaria o una quinolina cuaternaria.

Cuando el aditivo de inhibición de la corrosión incluye una piridina cuaternaria alquil sustituida, se puede utilizar cualquier compuesto de piridina cuaternaria alquil sustituida. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen: cloruro de N-butil-4-metilpiridinio, cloruro de dodecilpiridinio y cloruro de tetradecilpiridinio, cloruro de N-metilpiridinio cloruro, bromuro de N-metilpiridinio, cloruro de N-etilpiridinio, bromuro de N-etilpiridinio, cloruro de 2-vinilpiridinio, bromuro de 2-vinilpiridinio, cloruro de 3-vinilpiridinio, bromuro de 3-vinilpiridinio, cloruro de 4-vinilpiridinio y bromuro de 4-vinilpiridinio. Se pueden utilizar asimismo mezclas de estos compuestos como aditivos.

Cuando el aditivo de inhibición de la corrosión incluye quinolinas cuaternarias alquil sustituidas, se puede utilizar cualquier quinolina cuaternaria alquil sustituida. Por ejemplo, se pueden utilizar metil o etil quinolinas y similares, así como mezclas de las mismas. Naturalmente, se puede utilizar la quinolina y/o piridina cuaternaria. Asimismo, para todos estos compuestos se puede utilizar cualquier anión como contra ion, incluyendo cualquier ion halógeno. En algunas realizaciones, el contra ion será cloruro.

El compuesto adicional que se combina sinérgicamente con las aminas aromáticas cuaternarias y las aminas aromáticas alquil sustituidas cuaternarias (ingrediente sinérgico) se selecciona del grupo que consiste en alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol, butino y diol, 1-butin-1-ol, sulfuro de bis-2(-mercapto-1-metilpropilo), sulfuro de 2-mercaptoetilo, 2-mercaptoetil éter, 1,5-pentanoditilol y combinaciones de los mismos.

Los compuestos de los ingredientes sinérgicos se utilizan para potenciar las propiedades protectoras de las composiciones de inhibición de la corrosión. En algunas realizaciones, la combinación sinérgica de componentes en el inhibidor de la corrosión útiles con el método de la divulgación puede reducir los índices de corrosión hasta un 100 % en comparación con la misma masa de amina aromática cuaternaria. En otras realizaciones, la reducción de la corrosión puede ser de hasta uno o más órdenes de magnitud.

Los aditivos del método de la solicitud se pueden utilizar en cualquier concentración que sea útil para mitigar o prevenir la corrosión del metal dentro del sistema que se esté tratando. Por ejemplo, las aminas puras que son aminas que no se han convertido a sales, no son corrosivas comparativamente. En dicha realización, una unidad de captura de CO<sub>2</sub> de amina no requerirá mucho aditivo cuando se arranque por primera vez. En contraposición, las sales termoestables, que se forman con el tiempo cuando se pone en funcionamiento un sistema de amina en presencia de calor y/u oxígeno, son muy corrosivas. A medida que se acumule la concentración de estas sales, será necesario aumentar la dosis del aditivo requerida.

Las personas especializadas en la técnica del funcionamiento de una unidad, como pueda ser una unidad de captura de CO<sub>2</sub>, conocerán perfectamente como analizar su sistema y determinar la dosis apropiada. Sin embargo, por lo general, la concentración de los aditivos utilizados con los métodos de la solicitud puede oscilar entre aproximadamente 15 ppm y 2000 ppm. En algunas aplicaciones, el intervalo puede oscilar entre aproximadamente 25 y aproximadamente 1000 ppm. En otras aplicaciones más, el intervalo puede ser de aproximadamente 30 a aproximadamente 500 ppm.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. No se pretende que dichos ejemplos limiten el alcance de la invención y no deberán considerarse de este modo. Las cantidades son partes en peso o porcentajes en peso a no ser que se indique de otro modo.

#### Ejemplo 1 (comparativo)

Se analiza un grupo de compuestos para determinar su eficacia como inhibidores de la corrosión. Se analizaron los compuestos utilizando una prueba Kettle en la que se sometió una solución a una purga continua con nitrógeno que tenía 14 % en peso de CO<sub>2</sub> y 3 % en peso de O<sub>2</sub> a una temperatura de 96,1 °C (205 °F) durante 2-24 horas. Se analizaron los índices de corrosión utilizando un aparato de pruebas de corrosión electroquímica que consistió en un vaso de precipitados de 2 litros equipado con rociado de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, cupón de acero al carbono y una sonda electroquímica y una barra de agitación magnética. El electrodo de referencia y el contra electrodo utilizados en las mediciones de corrosión electroquímica están construidas con metal HASTELLOY®.

La solución incluyó un aditivo presente en la concentración que se indica en la Tabla 1, analizada en 15 % en peso de monoetanolamina (MEA) en presencia de 0,4 % de sales termoestables (STE) (bicina, ácido oxálico, ácido fórmico). La corrosión se registra en mil(s) por año (MPA) (0,0254 mm por año (mm/a). El índice de corrosión de "muestras en blanco" es 5 milésimas de pulgada por año (MPA) (1,27 mm/a).

Los inhibidores de la corrosión utilizados fueron:

- A: bencil piridinio cuaternario;
- B: bencil quinolina cuaternaria;
- C: sulfuro de 2-mercaptoetilo; y
- D: alcohol propargílico.

En la Tabla 1 a continuación, se muestran los resultados.

Tabla 1

Solución	Inhibidor de corrosión	Concentración (ppm)	Índice de corrosión MPA/mm/a
15 % MEA + 0,4% HSS	ninguno	-	50/1,27
15 % MEA + 0,4% HSS	A*	100	2/0,051
15 % MEA + 0,4% HSS	B*	100	0,3/0,008
15 % MEA + 0,4% HSS	Éster fosfato etoxilado*	100	38/0,965 aumentado a 48/1,22
15 % MEA + 0,4% HSS	D*	100	23/0,584 aumentado a 45/1,14
15 % MEA + 0,4% HSS	C *	100	48/1,22

\* No es un ejemplo

Ejemplo 2

Se reprodujo el ejemplo 1 de manera sustancialmente idéntica a excepción de que la concentración de las sales termoestables es 0,2 %.

5

Tabla 2

Solución	Inhibidor de corrosión	Concentración (ppm)	Índice de corrosión MPA /mm/a
15% MEA + 0,2% HSS	Ninguno	-	27/0,686
15% MEA + 0,2% HSS	A*	10	24/0,610
15% MEA + 0,2% HSS	C*	10	43/1,09
15% MEA + 0,2% HSS	A+C	10	0,8/0,020
* No es un ejemplo			

Ejemplo 3

10 Se repitió el Ejemplo 1 de manera sustancialmente idéntica con la excepción de que se utilizó la mezcla del componente A y D y una relación de 3:1 para reducir los índices de corrosión de 131 MPA (3327 mm/a) a 2,2 MPA (56 mm/a).

Explicación de los ejemplos

15

En el Ejemplo 1, se demuestra que los componentes A y B son inhibidores de la corrosión eficaces. Los componentes C y D, ingredientes sinérgicos, no. En el Ejemplo 2, una combinación sinérgica de A y C demuestra que tiene un índice de corrosión que es cerca de tres órdenes de magnitud más bajo que el valor esperado sobre la base de la capacidad individual para inhibir la corrosión. El Ejemplo 3 demuestra que el uso del compuesto D como ingrediente sinérgico y la combinación sinérgica de A y D.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para mitigar o prevenir la corrosión de metal, comprendiendo el método la adición de un aditivo a un sistema en el que:
- 5 el sistema tiene presente tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub>; o el sistema está a un pH alcalino y tiene presente tanto O<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub>; y en el que el aditivo comprende una amina aromática cuaternaria que es una piridina cuaternaria o quinolina cuaternaria; y un ingrediente sinérgico seleccionado del grupo que consiste en alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol, butino y diol, 1-butin-1-ol, sulfuro de bis-2(-mercapto-1-metilpropilo), sulfuro de 2-mercaptoetilo, 2-mercaptoetil éter, 1,5-pentanoditiol, y combinaciones de los mismos;
- 10 y en el que el sistema es un sistema para la captura y secuestro de CO<sub>2</sub> producido a partir de combustibles fósiles; y se utiliza el sistema para transportar o retener gases de combustión.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo comprende un componente seleccionado del grupo que consiste en cloruro de N-butil-4-metilpiridinio, cloruro de dodecilmiridinio, cloruro de tetradecilmiridinio, cloruro de N-metilpiridinio, bromuro de N-metilpiridinio, cloruro de N-etilpiridinio, bromuro de N-etilpiridinio, cloruro de 2-vinilpiridinio, bromuro de 2-vinilpiridinio, cloruro de 3-vinilpiridinio, bromuro de 3-vinilpiridinio, cloruro de 4-vinilpiridinio, bromuro de 4-vinilpiridinio y combinaciones de los mismos.
- 15 3. El método de la reivindicación 2, en el que el aditivo comprende un componente seleccionado del grupo que consiste en cloruro de tetradecilmiridinio, cloruro de N-metilpiridinio, bromuro de N-metilpiridinio, cloruro de N-etilpiridinio, y bromuro N-etilpiridinio.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo comprende un componente seleccionado del grupo que consiste en metil quinolina cuaternaria y etil quinolina cuaternaria.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en el que el ingrediente sinérgico es alcohol propargílico.
6. Uso de un inhibidor de la corrosión que comprende una amina aromática cuaternaria que es una piridina cuaternaria o una quinolina cuaternaria y un ingrediente sinérgico seleccionado del grupo que consiste en alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol, butino y diol, 1-butin-1-ol, sulfuro de bis-2(-mercapto-1-metilpropilo), sulfuro de 2-mercaptoetilo, 2-mercaptoetil éter, 1,5-pentanoditiol, y combinaciones de los mismos,
- 30 en un proceso de captura y secuestro de CO<sub>2</sub> producido a partir de la combustión de combustibles fósiles en un sistema utilizado para trasportar o retener gases de combustión y dichos gases de combustión incluyen O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.
- 35