

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

106 203

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.77 (P. 203200)

Pierwszeństwo: 22.12.76 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.78

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1981

Int. Cl.²

C23F 11/14

Twórcy wynalazku: József Falaky, József Hoffmann, István Gémes, Sándor Lázár, István Péter, József Horváth, Adam Rauser, Janos Forstner, Zoltán Szábo

Uprawniony z patentu: Nagynyomású Kísérleti Intézet; Dunai Köolajipari Vállalat, Százhalombatta (Węgry)

Środek hamujący korozję

1

Przedmiotem wynalazku jest środek hamujący korozję, zwłaszcza środek hamujący lub ograniczający korozję chemiczną i/lub elektrochemiczną oraz tworzenie złożeń z organicznych lub nieorganicznych substancji źródłowych. Środki według wynalazku można stosować przede wszystkim w przemyśle gazowniczym, naftowym i petrochemicznym oraz w dziedzinach przemysłowych przetwarzających produkty tych gałęzi przemysłu.

Wiadomo, że podczas otrzymywania, transportu, składowania, przeróbki, rafinacji i stosowania gazu ziemnego i ropy naftowej występują różnorodne zjawiska korozyjne, ponieważ gaz ziemny i ropa naftowa zawierają wodę, organiczne związki siarki, sole nieorganiczne i swoiste substancje korozyjne. Wskutek stosowania substancji pomocniczych (np. fenolu, amoniaku itd.) podczas rafinacji ropy naftowej zwiększa się rozmiar korozji, zmienia się jej charakter, nadto sprzyja się tworzeniu złożeń i wywiera się wpływ na ich rodzaj.

Stąd też wszędzie dąży się do podwyższenia czasu działania i stopnia pewności eksploatacyjnej urządzeń ruchomych na takiej drodze, by ograniczyć korozję i tworzenie złożeń do minimum. Jedną z możliwości do osiągnięcia tego jest stosowanie substancji hamujących korozję (inhibitorów).

Większość z obecnie stosowanych substancji hamujących korozję stanowią wielkocząsteczkowe,

2

na ogół azot i siarkę zawierające związki organiczne.

Związki te są zbiorczo opisane w następujących monografiach: J. I. Bregmann: *Annali de l'Universite di Ferrara Nuova Serie Sezione V. Chimica Pura ed Applicata* 340—382 (1971) i M. H. Akstinat: *Werkstoffe und Korrosion* 21, 4 273—281 (1970).

Związki dysponujące czynnością hamującą korozję są na ogół aminami lub amidami o długim łańcuchu węglowym oraz pochodnymi takich związków, nadto pochodnymi imidazoliny i ich solami, czwartorzędowymi związkami amoniowymi, pochodnymi tiomocznika i innymi. Stosowanie tych związków jest m. in. opisane w następujących publikacjach: *Korrosia V. Neftegazovej Promishlennosti* 2, 7—9 (1971); *Corrosion* 7, 7, 189—195 (1951); *Corrosion* 9, 25 (1953); *Zashchite Metallov* 6, 491 (1970); *Material Protection and Performance* 7, 29 (1968); brytyjski opis patentowy nr 1031503 i opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3242094, 2473750, 2925781, 2799658 i 3437583.

Na podstawie doświadczeń zebranych w chemii gazu i w petrochemii stawia się na ogół następujące wymagania podstawowe:

- inhibitor nie może powodować w procesach technologicznych żadnych zakłóceń,
- nie może sprzyjać emulgowaniu wody,
- nie może zawierać składników, które tworzą złoże lub sprzyjają tworzeniu złożeń,

— nie może zawierać zatruwaczy katalizatora (np. metali ciężkich),
 — nie może wywierać szkodliwego wpływu na fizyczne, chemiczne i swoiste właściwości produktu,

— musi być zgodny z innymi inhibitorami lub dodatkami,

— musi utrzymywać swą czynność również w zmieniających się warunkach dziedziny stosowania,

— musi być odporny na utlenianie i redukcję,

— musi być trwały w warunkach temperatury i ciśnieniowych stosowania,

— musi rozpoczynać swe działanie zaraz po wprowadzeniu,

— musi nawet przy niskim stężeniu inhibitora zapewniać wysoki stopień inhibitowania,

— nie może w przypadku zmniejszenia ogólnej prędkości korozyjnej powodować żadnej korozji miejscowej (np. korozji wżerowej) lub kruchości wodorowej,

— powinien dysponować właściwościami oczyszczającymi, to znaczy, powinien przeszkadzać w tworzeniu się łatwopalnego, piroforowego siarczku żelaza albo splukiwać utworzony siarczek żelaza z powierzchni metalu.

Oprócz podanych wyżej warunków muszą oczywiście być uwzględnione czynniki ekonomiczne oraz punkt widzenia bezpieczeństwa i higieny pracy.

W przypadku stosowania inhibitora należy w każdym razie wziąć pod uwagę główne czynniki wywierające wpływ na korozyjność, takie jak:

— rodzaj metalu (metal konstrukcyjnego),

— charakter i stężenie rozpuszczonych, w występującej obok warstwy węglowodorowej warstwie wodnej, soli (np. chlorków), kwasów (np. kwasu solnego, kwasów organicznych), materiałów pomocniczych (np. fenolu) i innych,

— rodzaj i ilość rozpuszczonych gazów (np. siarkowodoru, dwutlenku węgla, tlenu),

— stosunek olej: woda,

— wartość pH odczynu warstwy wodnej,

— temperaturę,

— prędkość przepływu cieczy itd.

Występujące i na rozwiązanie oczekujące problemy sprowadzają się przeważnie do korozyjnego działania obecnej wody i w niej zawartych substancji. Stąd też w zakresach temperatury i ciśnienia, w których woda występuje w postaci cieczy, należy się przede wszystkim liczyć z korozją elektrochemiczną.

Dalszym warunkiem stosowalności inhibitorów korozji jest to, aby były zgodne zarówno mechanizmem procesu korozyjnego jak i mechanizmem działania inhibitora. Pomimo dysponowania wieloma danymi doświadczalnymi niektóre problemy wyjaśniono tylko częściowo. Teorie związane z mechanizmem działania inhibitorów typu aminowego są omówione m. in. w następujących publikacjach: J. I. Bregman: Corrosion Inhibitor (The MacMillan Co., New York, 1963), strona 198; Corrosion 19, 12 (1963); Werkstoffe und Korrosion 21, 273 (1970); J. Electrochem. Soc. 143, 677 (1966); Werkstoffe und Korrosion 9, 765 (1958); European

Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali, Univ. Ferrara 1—71 (1961); 3-rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali Univ. Ferrara N. S. Sec. V. 851—874 (1971)

W przypadku inhibitorów organicznych, zwłaszcza inhibitorów aminowych, rozumie się inhibitowanie przede wszystkim jako rezultat adsorpcji tych związków do powierzchni metalu. Nie rozstrząsać sobie pretensji do przedstawienia teorii związanych z mechanizmem działania inhibitorów należałoby wskazać jednak na te właściwości, które ściśle wiążą się z działaniem inhibitorów wskutek adsorpcji, a mianowicie na następujące:

— skład metalu, stan (fizyczny, chemiczny, elektrochemiczny) jego powierzchni,

— wielkość i znak naładowania powierzchni metalu,

— skład chemiczny cząsteczki inhibitora (łańcuch alifatyczny, aromatyczny, otwarty lub zamknięty), długość łańcucha, ładunek grup funkcyjnych (np. zasadowość amin),

— geometria cząsteczki inhibitora, jego orientacja względem powierzchni metalu podczas adsorpcji,

— rozpuszczalność inhibitora,

— równoczesna adsorpcja jonów nieorganicznych, przede wszystkim kationów (działanie synergetyczne),

— skłonność inhibitora do tworzenia kompleksów.

Właściwości te oczywiście ściśle wiążą się wzajemnie oraz z innymi już wspomnianymi czynnikami.

Wszystko to daje jasne wyobrażenie o tym, dlaczego teoria inhibitowania i wytwarzanie inhibitora odpowiedniego dla celów praktycznych stanowi tak kompleksowy problem.

Inhibitory stosowane dotychczas w przemyśle spełniają stawiane im, wyżej omówione wymagania tylko częściowo. I tak np. ruchowe i laboratoryjne próby korozyjne z zastosowaniem związków otrzymanych (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2771417 i węgierski opis patentowy nr 12601) na drodze reakcji kwasów tłuszczowych z aminami alifatycznymi dowodzą, że wprawdzie maleje ogólna prędkość korozji lecz występuje przy tym korozja miejscowa (korozja wżerowa). W laboratoryjnych próbach z aminami alifatycznymi o 2—6 atomach węgla, np. z dwuetyloaminą, izobutyloaminą i innymi (opis patentowy Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 154170) okazało się, że związki te wskutek swej niskiej temperatury wrzenia (50—300°C) nie są zdolne do tworzenia stykającej się błonki zabezpieczającej.

Związki zawierające azot i siarkę, np. pochodne tiomocznika (opisy patentowe St. Zjedn. Am nr nr 2925781 i 2799658) dysponują silnym działaniem hamującym korozję, jednak ich stabilność nie jest dostateczna, bowiem związki te są skłonne do polimeryzacji a to ogranicza ich stosowanie.

Stwierdzono, że mieszanina zawierająca anilinę podstawioną przy atomie azotu rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, rodnikiem cykloalkilowym o 5—7 atomach węgla, rodnikiem fenylo- i/lub rodnikiem alkilofenylo- o 1—6 ato-

mach węgla w grupie alkilowej oraz cykloheksyloaminę podstawioną przy atomie azotu rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, rodnikiem cykloalkilowym o 5—7 atomach węgla, rodnikiem fenylowym i/lub rodnikiem alkilofenylowym o 1—6 atomach węgla w grupie alkilowej, wykazuje bardzo silne działanie hamujące korozję. N-podstawione pochodne anilinowe i N-podstawione pochodne cykloheksyloaminowe obecne w mieszaninie wzajemnie zwiększają synergetycznie swe działanie: działanie tej mieszaniny jest w przybliżeniu dwukrotnie większe niż wartość oczekiwania, obliczona na podstawie aktywności poszczególnych składników.

Środek hamujący korozję zawiera według wynalazku 1—99% wagowych tego N-podstawionego związku anilinowego oraz 99—1% wagowych tego N-podstawionego związku cykloheksyloaminowego, co wskazuje na to, że synergetyczne zwiększenie działania występuje nawet wówczas, gdy do jednego rodzaju związku (np. do związku anilinowego) dodaje się stosunkowo niewielką ilość związku aminowego drugiego rodzaju (np. związku cykloheksyloaminowego).

Szczególnie silne działanie przeciwnikorozyjne wykazują mieszaniny zawierające dwucykloheksyloaminę i N-izopropylolanilinę. Mieszaniny te zawierają celowo 30—70% wagowych dwucykloheksyloaminy i 70—30% wagowych N-izopropylolaniliny.

Środki według wynalazku mogą oprócz obu różnych związków aminowych, to jest oprócz N-podstawionej pochodnej anilinowej i N-podstawionej pochodnej cykloheksyloaminowej, ewentualnie zawierać jeszcze inne składniki, np. organiczne rozpuszczalniki i/lub emulgatory. Ilości i wzajemne stosunki tych składników mają drugorzędne znaczenie i zależą przede wszystkim od dziedziny stosowania. W niektórych przypadkach celowe jest stosowanie środka w postaci czystej mieszaniny substancji czynnych, natomiast w przypadkach innych korzystne jest stosowanie mieszaniny substancji czynnych w postaci rozcieńczonej za pomocą substancji pomocniczych, np. za pomocą rozpuszczalników organicznych.

Środki inhibujące według wynalazku zmniejszają ogólną prędkość korozji a nadto także niebezpieczeństwo korozji miejscowej. Z powodu swego działania powierzchniowo czynnego środek ma ponadto właściwości oczyszczające. Ważnym warunkiem stosowania środka według wynalazku jest to, że zawsze musi on podczas dozowania na zabezpieczaną powierzchnię metalu być obecny w nadmiarze.

W próbach ruchowych (eksploatacyjnych) okazało się, że środek według wynalazku w następstwie chemisorpcji i synergetycznego działania amin w warunkach panujących w chemii gazu ziemnego, chemii ropy naftowej i petrochemii ma silne właściwości przeciwnikorozyjne i nie powoduje w procesach technologicznych żadnych zakłóceń (nie polimeryzuje on, nie zawiera żadnych zatrzymaczy katalizatorów itd.).

W poszczególnych przypadkach korzystne jest wprowadzanie do inhibującego środka domiesz-

ki emulgatora tłuszczowego w wodzie. Jest to celowe zwłaszcza wtedy, gdy inaczej inhibitor nie rozpuściłby się lub nie dawałby się zemułgować w danym środowisku.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Autoklaw o pojemności 2,5 m³, wyposażony w mieszadło napełnia się 100 kg oleju wrzecionowego (o lepkości: 55 cSt w temperaturze 20°C), wytworzonego z naftenowego oleju surowego, 182 kg (1 kmol) dwucykloheksyloaminy, 182 kg (1,4 kmola) N-izopropylolaniliny, 30 kg (0,1 kmola) morfoliny i 0,5 kg emulgatora o nazwie handlowej Tween 20. Po włączeniu mieszadła mieszaninę ogrzewa się do temperatury 75°C i w tej temperaturze miesza się w ciągu 160 minut. Otrzymuje się 1395 kg środka inhibującego. Środek ten jest odpowiedni przede wszystkim do zabezpieczenia przeciwnikorozyjnego przewodów gazu miejskiego i przewodów sieci dalekosiężnej gazu.

Ten środek inhibujący można do sieci przewodów gazu wprowadzać np. następująco:

a) Inhibitor miesza się w metalowych butlach ciśnieniowych z propanem (o stosunku zmieszania: 1 część wagowa inhibitora na 6 części wagowych skroplonego gazu) a otrzymaną mieszaninę wtryskuje się dyszą wtryskową do przewodu.

b) Inhibitor wprowadza się do przewodu gazowego za pomocą pneumatycznej wysokociśnieniowej pompy dozującej. Do napędu pompy dozującej niezbędną energią pomocniczą może być pneumatyczna energia pomocnicza wzięta z podłączenia przewodu gazowego ze specjalnej sieci (np. z sieci powietrza sprężonego).

Pomiary laboratoryjne wykazały, że w przypadku stosowania inhibitora według przykładu I osiąga się działanie ochronne podane w tablicy 1.

Tablica 1

Inhibitor	Prędkość korozji (mm na 1 rok)	Działanie ochronne %
Bez inhibitora	5,25	—
Środek według przykładu I	0,47	91,0

Przykład II. Urządzenie omówione w przykładzie I napełnia się 543 kg (3 kmole) dwucykloheksyloaminy, 405 kg (3 kmole) N-izopropylolaniliny i 95 kg oleju wrzecionowego (o lepkości: około 55 cSt w temperaturze 20°C). Po włączeniu mieszadła mieszaninę ogrzewa się do temperatury 75°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 160 minut. Otrzymuje się 1043 kg inhibitora, który można stosować w środowiskach o wartości pH = 4—6 nasyconych siarkowodorem i/lub dwutlenkiem węgla, zawierających do 1 g jonów chlorkowych w 1 litrze.

W przypadku stosowania inhibitora według przykładu II można, jak to dowiodły próby laboratoryjne, osiągnąć działanie ochronne podane w tablicy 2.

Tablica 2

Inhibitor	Prędkość korozji (mm na 1 rok)	Działanie ochronne %	Uwagi
Bez inhibitora	1,3	—	korozja miejscowa
Inhibitor według przykładu II	0,35	73	korozja równomierna

Przykład III. Autoklaw opisany w przykładzie I napełnia się 543 kg (3 kmole) dwucykloheksyloaminy, 675 kg (5 kmoli) N-izopropylolaniliny, 30 kg (0,1 kmola) morfoliny i 95 kg oleju wrzecionowego (o lepkości: około 55 cSt w temperaturze 20°C). Po włączeniu autoklaw ogrzewa się do temperatury 75°C a mieszaninę miesza się w ciągu 160 minut. Otrzymuje się 1343 g inhibitora.

Można go stosować w występujących podczas otrzymywania i przeróbki gazu ziemnego i ropy naftowej korozyjnych roztworach o wartości $\text{pH} = 4-7$, nasyconych siarkowodorem i/lub dwutlenkiem węgla, zawierających do 3 g jonów chlorkowych w 1 litrze.

Jak wykazały pomiary laboratoryjne, można za pomocą inhibitora według przykładu III osiągnąć działanie ochronne podane w tablicy 3.

Tablica 3

Inhibitor	Prędkość korozji (mm na 1 rok)	Działanie ochronne %	Uwaga
Bez inhibitora	1,4	—	korozja miejscowa
Inhibitor według przykładu III	0,56	60,0	korozja równomierna

Przykład IV. Autoklaw opisany w przykładzie I napełnia się 182 kg (1 kmol) dwucykloheksyloaminy, 18 kg (0,1 kmola) dodecyloaminy, 103 kg (1 kmol) dwuetylenotrójaminy, 675 kg (5 kmoli) N-izopropylolaniliny, 30 kg (0,1 kmola) morfoliny, 95 kg oleju wrzecionowego (o lepkości: około 55 cSt w temperaturze 20°C), 50 kg nafty (według węgierskiej normy MSZ 1626-56) i 1 kg emulgatora o nazwie Tween 20. Po włączeniu mieszaninę ogrzewa się autoklaw do temperatury 75°C i miesza w ciągu 160 minut. Otrzymuje się 1154 kg środka inhibitującego, który można stosować w występujących w przemyśle petrochemicznym korozyjnych roztworach o wartości $\text{pH} = 4-8$, nasyconych siarkowodorem i/lub dwu-

tlenkiem węgla, zawierających do 5 g jonów chlorkowych w 1 litrze.

Jak wynika z pomiarów laboratoryjnych, można za pomocą inhibitora według przykładu IV osiągnąć działanie ochronne podane w tablicy 4.

Tablica 4

Inhibitor	Prędkość korozji (mm na 1 rok)	Działanie ochronne %	Uwaga
Bez inhibitora	1,65	—	korozja miejscowa
Inhibitor według przykładu IV	0,56	64	korozja równomierna

Przykład V. Autoklaw, opisany w przykładzie I, napełnia się 175 kg (1 kmol) fenylcykloheksyloaminy, 182 kg (1 kmol) dwucykloheksyloaminy, 270 kg (2 kmola) N-izopropylolaniliny, 298 kg (2 kmola) N-izobutyloaniliny, 100 kg nafty (według węgierskiej normy MSZ 1626-56) i 2 kg emulgatora z oksyetylowanego kwasu tłuszczowego. Po włączeniu mieszaninę autoklaw ogrzewa się do temperatury 75°C a mieszaninę miesza się w ciągu 160 minut. Otrzymuje się 845 g inhibitora. Można go stosować w otrzymanej postaci lub w mieszaninie z inhibitorami nieorganicznymi, korzystnie z molybdenianem sodowym, w występujących w przemyśle naftowym i gazowniczym korozyjnych roztworach o wartości $\text{pH} = 4-8$, nasyconych siarkowodorem i/lub dwutlenkiem węgla, zawierających do 5 g jonów chlorkowych w 1 litrze.

Z pomiarów laboratoryjnych wynika, że podczas stosowania inhibitora według przykładu V można osiągnąć działanie ochronne podane w tablicy 5.

Tablica 5

Inhibitor	Prędkość korozji (mm na 1 rok)	Działanie ochronne %	Uwaga
Bez inhibitora	1,65	—	korozja miejscowa
Inhibitor według przykładu V	0,60	60	korozja równomierna
Inhibitor według przykładu V+10% wagowych $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,45	75	korozja równomierna

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek hamujący korozję, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną 1—99% wagowych aniliny podstawionej przy atomie azotu rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, rodnikiem cykloalkilowym o 5—7 atomach węgla, rodnikiem fenylowym i/lub rodnikiem alkilofenylowym o 1—6 atomach węgla w grupie alkilowej, oraz 99—1% wagowy cykloheksyloaminy podstawionej przy atomie azotu rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, rodnikiem cykloalkilowym o 5—7 atomach węgla, rodnikiem fenylowym i/lub rodnikiem alkilofenylowym o 1—6 atomach węgla w grupie alkilowej, ewentualnie w mieszaninie z organicznymi rozpuszczalnikami i/lub substancjami powierzchniowo czynnymi.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki anilinowe lub cykloheksyloaminowe podstawione przy atomie azotu rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla zawiera odpowied-

nie pochodne izopropylowe i/lub izobutyłowe.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 30—70% wagowych N-podstawionego związku cykloheksyloaminowego i 70—30% wagowych N-podstawionego związku anilinowego.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako N-podstawiony związek cykloheksyloaminowy zawiera dwucykloheksyloaminę.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako N-podstawiony związek anilinowy zawiera pochodną anilinową podstawioną przy atomie azotu rodnikiem alkilowym o 1—6 atomach węgla, korzystnie N-izopropylanilinę lub N-izobutyloanilinę.

6. Środek według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że zawiera 30—70% wagowych N-izopropylaniliny lub N-izobutyloaniliny i 70—30% wagowych dwucykloheksyloaminy.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera jako rozpuszczalnik organiczny niższe alkohole lub ketony.