



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131896

(51) Int. Cl.² C 23 F 11/14

(21) Patentsøknad nr. 3399/71

(22) Inngitt 13.09.71

(23) Løpedag 13.09.71

(41) Alment tilgjengelig fra 28.03.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.05.75

(30) Prioritet begjært 25.09.70, 25.03.-, 08.09.71 Storbritannia,
nr. 45814/70, 7807/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til å forhindre korrosjon av
stål på grunn av sure forbindelser.

(71)(73) Søker/Patenthaver IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
Imperial Chemical House, Millbank,
London S.W.1, England.

(72) Oppfinner COSTAIN, Winston,
TERRY, Bernard William Hugh,
Blackley, Manchester, England.

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot A/S

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 94090, 118301
Britisk patent nr. 334418, 418919, 656678, 836160,
1069392, 1140955
US patent nr. 2387323 (252-51/5), 2700652 (252-8/55)
2863837 (252-394), 3031411 (252-171), 3081304
(260-247/7), 3096147 (21-2/7), 3096341 (260-315),
3098700 (21-2/7), 3255121 (252-391)

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til å forhindre korrosjon av stål i kontakt med syrer. Det anvendes ifølge oppfinnelsen visse organiske nitrogenforbindelser som korrosjonsinhibitorer.

Stål anvendes i stor utstrekning som konstruksjonsmateriale, særlig for anlegg i den kjemiske industri, og stålet utsettes følgelig for angrep av et stort antall forskjellige korroderende stoffer, innbefattet organiske og anorganiske syrer. Slike korrosjonsangrep på stålet forårsaker alvorlige problemer, for ikke alene angripes selve apparaturen ved at den kommer i kontakt med korroderende stoffer, hvilket nødvendiggjør mer hyppige vedlikeholdelsesarbeider og erstatning av kostbart utstyr enn når stålet ikke

131896

utsettes for korrosjon, men dessuten oppstår også den ulempe at produkter som fremstilles i f.eks. kjemiske anlegg forurenses av materialer som er resultatet av slike korroderende angrep.

Det ble nå funnet at korrosjon av stål på grunn av organiske og uorganiske syrer, særlig karboksylsyrer, sulfonsyrer og/eller uorganiske syrer, forhindres eller hemmes når det til syren tilsettes en effektiv mengde av et nitril hvor nitrilgruppen er konjugert med i det minste to umettede karbon-karbon-bindinger, idet nitrilgruppen er bundet til et karbonatom ved en umettet alifatisk karbon-karbon-binding, eller av et aldoksim eller ketoksim hvor gruppen $\text{-}\dot{\text{C}} = \text{N.OH}$ utgjør en del av eller er direkte bundet til en cyklisk kjerne eller er konjugert med i det minste en umettet karbon-karbon-binding.

Foretrukne utførelsesformer av fremgangsmåten er presisert i underkravene.

Egnede nitriler og oksimer er for eksempel kanelsyrenitril, p-metoksykanelsyrenitril, 1-cyano-4-fenylbuta-1,3-dien; 1-cyano-4-pyrimidin-2'-ylbuta-1,3-dien; 1-cyanobut-1-en-3-yn; 1-cyanoheksa-1,5-dien-3-yn; 6-cyanoheksa-1,3,5-trien-1-yl-dimetyl-fenyl-ammoniumsalter, for eksempel kloridet, bromidet, jodidet, metosulfat- eller etosulfat-saltene; cykloheksanonoksim; 1,2- og 1,4-cykloheksan-diketoksim; benzalacetoksim; dibenzalacetoksim; o- og p-benzokinon-monoksimer og -dioksimer; acetofenonoksim; benzofenonoksim; benzaldoksim og kanelaldoksim.

Foretrukne nitriler er kanelsyrenitril, p-metoksykanelsyrenitril og 1-cyano-4-fenylbuta-1,3-dien.

Foretrukne oksimer er kanelaldoksim, benzalacetoksim og dibenzalacetoksim.

Fra det britiske patent nr. 334 418 er det kjent å bruke aromatiske nitriler, særlig α -naftonitril, som korrosjonsinhibitor i beisebad for metaller. Fra britisk patent nr. 656 678 er det kjent å bruke primære aminer eller nitriler inneholdende 6-20 karbonatomer i kombinasjon med en ioniserbar jodforbindelse til å hindre korrosjon av jern eller stål i kontakt med fosforsyre. Fra US Patent nr. 2 863 837 er det kjent å bruke sulfoneringsprodukter av fettsyrenitriler til å hindre korrosjon av jern som behandles i et surt bad. Fra US patent nr. 3 081 304 er det kjent å bruke aminohydrokso-alkylnitriler (høyere alkyl) til å hindre korrosjon av jernmetaller i kontakt med vann som inneholder hydrogensulfid. Fra US patent nr. 3 096 341 er det kjent å bruke 9-(cyanoetyl)dodeka-

hydrokarbazol til å hindre korrosjon av stål som behandles i syrebad. I US patent nr. 3 287 323 nevnes bruken av en lang rekke amidoksimer og spesielt naftenamidoksim og laurylsyreamidoksim, som korrosjonsinhibitorer for jernmetaller som utsettes for virkningen av hydrokarbonoljer og vann. I US patent nr. 3 031 411 nevnes bruken av visse oksimer for inhibering av korrosjon av jernmetaller i kontakt med umettede klorerte hydrokarboner inneholdende aminer som stabiliseringsmiddel.

De nitriler og oksimer som anvendes i henhold til den foreliggende oppfinnelse, avviker fra de kjente midler i kjemisk konstitusjon og oppviser den fordel at de er betydelig mer effektive når det gjelder å hindre korrosjon av stål i kontakt med sure forbindelser.

De konjugerte nitriler og oksimer som anvendes ifølge oppfinnelsen, er spesielt effektive når det gjelder å beskytte bløtt stål såvel som rustfritt stål mot syreangrep.

Blandinger av inhibitorer som anvendes ifølge oppfinnelsen, kan også brukes for oppnåelse av bredere virkninger, som synergiske stoffer eller som blandinger med et bredt damptrykkområde. Forbindelsene er også effektive når de anvendes sammen med kobbercyanid.

Som eksempler på organiske syrer hvis korrosive virkning oppfinnelsen tar sikte på å hindre eller hemme, nevnes monokarboksylsyrer så som maursyre, eddiksyre, propionsyre, n-smørsyre, is-smørsyre, stearinsyre, monoklor-, diklor- og trikloreddiksyre og de tilsvarende bromeddiksyre, melkesyre, dikarboksylsyrer så som oksalsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, tereftalsyre, suberinsyre, azelainsyre, sebacinsyre, undekan-dikarboksylsyre og dodekan-dikarboksylsyre, vinsyre, samt trikarboksylsyrer så som sitronsyre og trimesinsyre.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er også effektiv mot angrep fra organiske sulfonsyrer.

Som eksempler på uorganiske syrer hvis korroderende virkning på stål oppfinnelsen tar sikte på å hindre eller hemme, nevnes vandig svovelsyring, svovelsyre, vandige løsninger av hydrogenhalogenider, f.eks. saltsyre, sulfaminsyre og salpetersyre.

Fremgangsmåten er også effektiv når det gjelder å hindre korrosjon av stål i kontakt med derivater av syrer som kan undergå kjemisk reaksjon med derav følgende frigivelse av de frie syrer, for eksempel anhydrider, estere og amider i tilfelle av karboksyl-

syrrer, og fremgangsmåten kan anvendes både overfor de vannfrie syrrer og vandige løsninger derav.

De korrosjonshemmende forbindelser som anvendes ifølge oppfinnelsen, er effektive ved temperaturer fra vanlig romtemperatur eller lavere og opp til 240°C eller endog høyere.

Med uttrykket "en effektiv mengde" menes en mengde av den organiske nitrogenforbindelse som er effektiv til å hindre eller hemme korrosjon under de herskende betingelser, for eksempel mengder fra spormengder og opp til 10 vekt%, mer vanlig opp til 5 vekt%, basert på vekten av syre.

Inhibitorforbindelsene kan også inkorporeres i malinger, grunningsmalinger og voks- eller poleringspreparater som skal brukes for påføring på stål, og i impregnerte mellomlag og innpakningsmaterialer, for eksempel papir som skal brukes til emballering og beskyttelse av stål. Inhibitorene kan også anvendes som korrosjonshemmere i sure beisebad som brukes ved fjerning av glødeskall og lignende fra jernmetaller, og disse anvendelser utgjør et trekk ved oppfinnelsen.

Et stort antall forskjellige stålsorter kan beskyttes mot korrosjon under anvendelse av de ovenfor beskrevne fremgangsmåter, for eksempel rustfritt stål av typene 304, 316 og 321 (hvis sammenheng er angitt i for eksempel British Standard nr. 1449, del 4, side 20) og bløtt stål. De korrosjonshemmende organiske nitrogenforbindelser som er beskrevet ovenfor, er også effektive når det gjelder å beskytte stål mot angrep fra høyvirksomme (jet) smøremidler. De følgende eksempler vil ytterligere belyse oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1-7

Et veiet rektangulært prisme av stål (25-35 g) utstanset og utboret med et 9,5 mm's hull, ble anbragt i et 20,3 x 2,5 cm's glassrør (utstyrt med luft- og vann-tilbakeløpskjølere) sammen med adipinsyre (30 g), inhibitor (1 g av et fast stoff eller 1 ml av en væske) og destillert vann (1 ml). Blandingen ble opphetet i et Wood-metall-bad ved $240 \pm 10^{\circ}\text{C}$ i 50 timer, og prøven ble fjernet, vasket, tørket, veiet, og utseende ble notert. Enkelte prøver var gitt en for-behandling ved oppvarming i 1 time med en oppløsning av inhibitoren i et passende oppløsningsmiddel (2 g/100 ml) ved kokepunktet, hvoretter prøven ble avkjølt i løpet av 24 timer før undersøkelsen ble utført.

Resultatene er angitt i den følgende tabell.

Eksempel	Stål	INHIBITOR	Vekttap ppm	BEMERKNINGER
1	Rustfritt stål, type 321	Ingen (kontroll)	10 165	Sterk generell korrosjon
2	"	cykloheksan-1,2-diondioksim	64	Blank overflate uendret
3	"	cykloheksanonoksim	11	" "
4	"	o-benzokinondioksim	15	" "
5	"	p-benzokinondioksim	24	" "
		benzaldoksim	234	Overflaten matt og noe korrosjon
6	Bløtt stål	Ingen (kontroll)	57 500	Sterk generell korrosjon
	"	cykloheksan-1,2-diondioksim	25 400	Generell korrosjon. Prøvens overflate glattere enn kontrollprøvens. Korrosjonen mindre sterk enn på kontrollprøven.
7	Rustfritt stål, type 321	acetofenonoksim	0	Blank overflate uendret

131896

131896**EKSEMPEL 8-13**

En rektangulær stålstrimmel (rustfritt stål type 321), vekt 8-9 g, ca. 3,8 x 1,9 x 0,158 cm, med et utboret hull med diameter 9,5 mm, anbringes i et 20,3 x 2,5 cm glassrør utstyrt med luft-kjølte og vann-kjølte tilbakeløpskjølere sammen med syre (50 ml) under forsøket og opphetes derpå ved de temperaturer og i den tid som er angitt i den følgende tabell. Inhibitoren ble tilsett til syreoppløsningen ved en konsentrasjon av 2 g/100 ml. Metallprøvene ble veiet før og etter at de ble utsatt for syrens innvirkning.

131896

Eksempel	Syre	INHIBITOR	Tid (timer)	Tempera- tur (°C)	Vekttap
8	98%'s eddiksyre	Ingen (kontroll)	100	120	2600 ppm
	"	Cykloheksanonoksim	100	120	0 "
	"	Ingen (kontroll)	100	120	3400 "
9	90%'s maursyre	Ingen (kontroll)	100	100	5460 "
	"	Cykloheksanonoksim	100	100	63 "
	"	Ingen (kontroll)	100	100	6500 "
10	20%'s svovelsyre	Ingen (kontroll)	72	80	10,7%
	"	Cykloheksanonoksim	72	80	2,1%
	"	Ingen (kontroll)	72	80	8,3%
11	Saltsyre, 14 g/100ml	Ingen (kontroll)	24	86	29,8%
12	"	1-cyano-4-fenylbutadien	24	80	0,013%
13	"	kanelaldoksim	24	80	0,04%
	"	kanelsyrenitrit	24	80	0,013%

131896

8

EKSEMPEL 14

En rektangulær strimmel av bløtt stål, vekt 2,5-3,5 g, 5 x 1,6 x 0,08 cm, anbringes i et 20,3 x 2,5 cm glassrør forsynt med luft- og vann-kjølte kjølere i serie sammen med 16 vekt%'s saltsyre (50 ml) inneholdende inhibitoren og oppvarmes ved 80 ±1°C i den tid som er angitt i nedenstående tabell. Prøvestrimlene ble veiet før og etter behandlingen i syren.

Eksempel INHIBITOR		BEHANDLET VED 80°C		
		Syrekonsentrasjon (g/100 ml)	Vekttap (%) etter 24 timer	Vekttap (%) etter 24 timer
	Ingen (kontroll)	null	Oppløst	Oppløst
14	kannelsyre-nitril	0,1	0,15	0,47

EKSEMPLER 15-21

En blank rektangulær strimmel av bløtt stål, 5 x 1,6 x 0,08 cm, ble behandlet i 25 ml 16 vekt%'s saltsyre inneholdende ca. 2 g inhibitor pr. 100 ml i et 15 x 2,5 cm rør, og saltsyren ble kokt i 10-20 sekunder. Gassutvikling ble igangsatt i den kokende syre ved at strimmelen av bløtt stål ble bragt i kontakt med en aluminiumstav, og røret med innhold ble deretter avkjølt i løpet av 15 minutter. Hydrogenutviklingshastigheten og metallprøvens endelige utseende ble notert.

Prøve	INHIBITOR	Hydrogenutvikling	Metallets utseende etter behandlingen
Kontroll	Ingen	meget sterk og kontinuerlig	Matt og sterkt korrodert
15	fenylmaleinsyrenitril	Praktisk talt ingen	Ingen synlig forandring
16	kannelsyrenitril	"	"
17	p-metoksykannelsyrenitril	"	"
18	1-cyano-4-fenylbuta-1,3-dien	"	"
19	kanelaldoksim	"	"
20	benzalacetoksim	"	"
21	dibenzalacetoksim	"	"

131896

131896**P a t e n t k r a v:**

1. Fremgangsmåte til å forhindre korrosjon av stål på grunn av sure forbindelser, særlig karboksylsyrer, sulfonsyrer og/eller uorganiske syrer, k a r a k t e r i s e r t ved at det til den sure forbindelse tilsettes en effektiv mengde av et nitril hvor nitrilgruppen er konjugert med i det minste to umettede karbon-karbon-bindinger, idet nitrilgruppen er bundet til et karbon-atom ved en umettet alifatisk karbon-karbon-binding, eller av et aldoksim eller ketoksim hvor gruppen $\text{-}\dot{\text{C}} = \text{N.OH}$ utgjør en del av eller er direkte bundet til en cyklisk kjerne eller er konjugert med i det minste én umettet karbon-karbon-binding.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det tilsettes et nitril valgt blant kanelisyrenitril, p-metoksy-kanelisyrenitril og 1-cyano-4-fenylbuta-1,3-dien.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det tilsettes et oksim valgt blant kanel-aldoksim, benzalacetoksim og dibenzalacetoksim.