



(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-00503**

(22) Data de depozit: **10.03.95**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.08.95 BOPI nr. 8/95

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4234511; Cs 260597

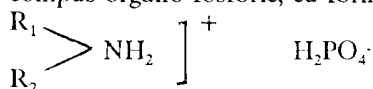
(71) Solicitant: S.C. ARPECHIM S.A., Pitești, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Cârstea Maria, Pascaru Stelian, Matei Gheorghe, Drăgușin Elena, Iliescu Claudia, Târoiu Dan, Radu Elena, Marin Corina, RO

(54) Inhibitori de coroziune pentru circuitele de apă de răcire, recirculată și procedeu de obținere a acestora

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la inhibitori de coroziune, multicompenți, incluzând un compus organo-fosforic, cu formula generală:



în care $R_1 = \text{H}$, ciclohexil, $R_2 = \text{ciclohexil}$, un compus organic natural, o sare anorganică de zinc și un polifosfat alcalin sau de zinc și la procedeul de obținere a acestora. Potrivit invenției, inhibitorii de coroziune multicompenți se obțin prin reacția de cuater-

nizare *in situ* a aminei organice cu acid fosforic, în soluție apoasă și includerea celorlalte componente în rapoarte sinergetice, față de fosfatul organic, la temperaturi de 18...30°C. Procedeul de obținere a noilor inhibitori de coroziune, conform invenției, poate fi aplicat pe instalații de sinteză organică, pilot sau industriale. Inhibitorii de coroziune, conform invenției, se obțin direct din sinteză, cu caracteristici tehnice adecvate utilizării la tratarea circuitelor de apă de răcire, recirculată, din diferite domenii ale industriei.

Revendicări: 2



Prezenta invenție se referă la inhibitori de coroziune pentru circuitele de apă de răcire, recirculată și la un procedeu de obținere a acestora.

Reducerea sau eliminarea coroziunii este una din problemele cele mai importante, a cărei rezolvare se impune în exploatarea circuitelor de apă recirculată, industrială.

Tehnicile de control ale coroziunii cu ajutorul inhibitorilor reprezintă modalitatea cea mai adecvată de protecție a sistemelor apoase, recirculate.

Din literatura de specialitate, se cunosc inhibitori organici, pe bază de compuși organici cu fosfor, care se caracterizează prin formarea unui strat de film protector, pe suprafața metalului, substanțial mai gros decât cel realizat la utilizarea inhibitorilor anorganici, de tipul polifosfaților.

Astfel, în brevetul US 4234511 sunt prezentați compuși de tipul N,N-dialchilamino-*bis* (fosfonoalchil)-alchilaminelor, cuaternizate cu un epoxid sau o halohidrină, care în concentrații de 50 ... 200 g/m³ determină o inhibare a coroziunii de 78 ... 99 %.

Un brevet CS 260597 menționează o compoziție chimică pe bază de fosfat de triizopropilamină 10 ... 50%, acid organo-fosforic 1 ... 15%, fosfat trisodic 1 ... 10%, fosfat disodic 1 ... 4%, tetraborat de sodiu 1 ... 30% și metasilicat de sodiu 1 ... 25%, care prezintă eficiență în apă cu conținut mic de săruri de calciu și magneziu.

Conform unui brevet PL 136609, se obține un inhibitor de coroziune, majoritar anorganic, având în compoziție polifosfat de sodiu 5 ... 20%, sulfat de zinc 5 ... 20%, sulfat de Ni sau NiCl₂ 5 ... 20%, Zn(OH)₂ sau AlCl₃ 5 ... 20%, care produce o protecție de 95%, la concentrații de 30 mg/l, în circuitele de oțel-carbon.

Pricipalele dezavantaje la utilizarea acestor inhibitori constau în:

- riscul străpungerii filmului organic protector, format de inhibitori organici, monocompenți și al coroziunii accelerate în zona descoperită;

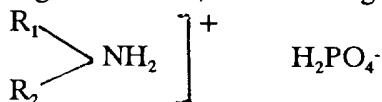
- necesitatea menținerii pH-ului într-un domeniu de valori foarte restrâns 7,5 ...

8,5, al apei recirculate, pentru evitarea reconversiei polifosfaților la ortofosfați și al depunerii crustelor de ortofosfat de calciu;

- necesitatea unui control sever al dezvoltărilor microbiologice din apele tratate cu inhibitori organici cu fosfor, cu costuri exagerate, uneori, pentru folosirea microbiocidelor;

- raporturi costuri/eficiență ridicate.

Inhibitorii de coroziune, conform invenției, elimină aceste dezavantaje, prin aceea că sunt constituiți dintr-un compus organo-fosforic, cu formula generală:



în care R₁ = H, radical ciclohexil, R₂ = radical ciclohexil, acest compus fiind asociat cu 0,1 ... 0,8% un compus organic natural cu taninuri hidrolizabile, 1 ... 10,5% sulfat de zinc, 0,1...1,5% un polifosfat alcalin sau de zinc, procente fiind în greutate, produsul având aspectul unui lichid clar de culoare galben-maronie, care conține 0,15 ... 0,25% azot, 8 ... 9% fosfor și 3,9 ... 4,16% zinc.

Procedeul de obținere a acestor inhibitori de coroziune, conform invenției, execută reacția de cuaternizare *in situ* a diciclohexilaminei sau a unui amestec al acesteia cu ciclohexilaminan, sub forma de soluție apoasă de concentrație 0 ... 4% în apă demineralizată cu acid fosforic în exces, sub formă de soluție apoasă de concentrație 9 ... 85%, timp de 30 ... 60 min, la temperaturi de 18 ... 30°C și continuarea reacției timp de 30 ... 90 min, la temperatura de 25 ... 28°C, după care, la produsul de reacție rezultat, se adaugă ceilalți componenți, în proporții corespunzătoare.

Avantajele rezultate prin aplicarea procedului de obținere a inhibitorului de coroziune, conform invenției, constau în:

- obținerea direct din sinteză a unei compoziții inhibitoare, cu caracteristici tehnice adecvate utilizării, printr-un procedeu simplu, fără faze și operații intermediare;

- procedeul de sinteză nu conduce la produse secundare de reacție, reziduuri tehnologice, ape reziduale, deci se elimină fazele și operațiile de prelucrare-valorificare ale unor astfel de subproduse și cheltuieli

suplimentare pentru protecția mediului;

- eficiență economică ridicată, grad mare de valorificare a materiilor prime introduse, consumuri energetice reduse;

- activitate de inhibare a coroziunii mai mare decât cea a unor inhibitori comerciali cunoscuți;

- mecanismul de inhibare a coroziunii este atât anodic cât și catodic, datorită compoziției sinergetice organico-anorganice, conform procedurii;

- viteza de coroziune a oțelului OL 38, stabilită după metodologia standard, este de 0,02 ... 0,05 mm/an, la concentrații de 30 ... 50 g/m³ inhibitor în apă;

- la utilizarea inhibitorilor obținuți conform invenției, la tratarea apei recirculate petrochimice, se obțin viteze de coroziune de 0,05 ... 0,1 mm/an, mai mici decât cele constatate în cazul folosirii unor inhibitori străini, de exemplu cei de tip Nalco, la aceeași concentrație de 30 ... 50 g/m³ inhibitor în apă industrială cu caracteristicile: pH = 6,5 ... 8,0, alcalinitate m = 10 ... 20 g/m³ CaCO₃, cloruri = 60 ... 80 g/m³ Cl⁻, sulfati = 60 ... 90 g/m³ SO₄²⁻, duritate de calciu = 180 ... 220 g/m³ CaCO₃, duritate de magneziu = 40 ... 60 g/m³ MgCO₃.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un vas de reacție emailat, cu capacitate de 1000 l, prevăzut cu agitator ancoră și manta de răcire, se alimentează diciohexilamină, sub formă de soluție 3,85 % în apă demineralizată, cu un debit de 33 l/min, la temperatura de 20°C.

Se dozează în continuare acid fosforic de concentrație 58%, reacția de cuaternizare a aminei desfășurându-se în intervalul de temperatură de 20 ... 26°C într-un timp de 60 min. Se mai agită amestecul reactant încă 60 min, la temperatura de 25 ... 26°C, pentru obținerea fosfatului de diciohexilamină cu conversie de 99,9%, sub forma unei soluții în acid fosforic diluat.

În continuare, se introduce succesiv 128,8 kg sulfat de zinc, 8,4 kg tripolifosfat de sodiu și 4,2 kg substanțe tanante hidrolizabile, la temperatura de 25°C, cu timpi de dizolvare-omogenizare de 10 ... 15 min, după fiecare din componentele solide

introduse.

Produsul obținut în final se filtrează pe un material filtrant adecvat, pentru îndepărtarea impurităților solide.

Compoziția inhibitorilor obținută are următoarele caracteristici tehnice:

- aspect: lichid de culoare galben-maronie;

- densitate (25°C): 1,1830 g/cm³;

- conținut de zinc: 4,16%;

- conținut de fosfat: 8,45%;

- conținut de azot: 0,197%.

Exemplul 2. În aceeași instalație descrisă la exemplul 1, se alimentează 510 l de acid fosforic, soluție 9,7 % în apă demineralizată.

Se dozează apoi diciohexilamină, având în compoziție 32,6% ciclohexilamină, într-un interval de timp de 60 min, reacția de cuaternizare a celor două amine efectuându-se la temperatura de 20 ... 25°C, prin răcire corespunzătoare în mantaua vasului de reacție.

Se lasă procesul de reacție să continue încă 60 min, la temperatura de 25 ... 28°C.

În mediul de reacție conținând fosfat de diciohexilamină și ciclohexilamină, se adaugă succesiv sulfatul de zinc cristalin, tripolifosfatul de sodiu și taninul hidrolizabil, la temperatura de 25 ... 26°C, după fiecare component al amestecului sinergetic lăsând să se omogenizeze timp de 10 ... 15 min.

Compoziția inhibitorilor lichidă, obținută după filtrare, are următoarele caracteristici:

- aspect: lichid de culoare galben-maronie;

- densitate (25°C): 1,1800 g/cm³;

- conținut de zinc: 4,1%;

- conținut de fosfat: 8,4%;

- conținut de azot: 0,17%.

Exemplul 3. În instalația și după procedeul descrise în exemplele 1 și 2, se prepară 584 kg fosfat de diciohexilamină, sub formă de soluție apoasă, care mai conține și 7,7 % acid fosforic în exces.

Se continuă reacția prin adăugarea celorlalte componente sinergetice, înlocuind tripolifosfatul de sodiu cu polifosfatul de zinc.

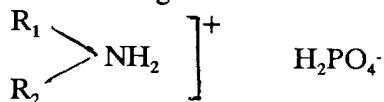
Produsul obținut în final are urmă-

toarele caracteristici:

- aspect: lichid de culoare galben-maronie;
- densitate (25°C): 1,1720 g/cm³;
- conținut de zinc: 3,95%;
- conținut de fosfat: 8,5%;
- conținut de azot: 0,198%.

Revendicări

1. Inhibitori de coroziune pentru circuitele de apă de răcire, recirculată, caracterizați prin aceea că, în scopul măririi eficienței de inhibare a coroziunii și a rezistenței filmului organic protector, sunt constituiți dintr-un compus organo-fosforic, cu formula generală:



în care $R_1 = \text{H}$, ciclohexil, $R_2 = \text{ciclohexil}$, asociat cu 0,1 ... 0,8 % cu un compus organic natural, cu taninuri hidrolizabile, 1 ... 10,5 sulfat de zinc și 0,1 ... 1,5 % poli-

fosfat alcalin sau de zinc, procentele fiind în greutate, raportate la compoziția finală de inhibitor, produsul având aspectul unui lichid clar, de culoare galben-maronie, care conține 0,15 ... 0,25 % azot, 8 ... 9 % fosfor și 3,9 ... 4,16 % zinc.

2. Procedeu de obținere a inhibitorilor de coroziune, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, fosfatul organic se prepară *in situ*, prin reacția de cuaternizare a diciohexilaminei sau a unui amestec din aceasta cu 1 ... 34 % ciclohexilamină, sub formă de soluție apoasă, de concentrație 0 ... 4 % în apă demineralizată, cu acid fosforic în exces, sub formă de soluție apoasă de concentrație 9 ... 85 %, prin adăugarea unuia din reactanți la celălalt, timp de 30 ... 60 min, la temperatura de 18 ... 30°C și continuarea reacției timp de 30 ... 90 min, la temperatura de 25 ... 28°C, după care, la produsul de reacție rezultat, se adaugă ceilalți componenți, în proporții corespunzătoare.

Președintele comisiei de examinare: chim. Iliescu Octavian

Examinator: chim. Ștefan Rodica

