

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

72 636

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.06.1969 (P. 134 355)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 23.12.1974

Kl. 48d¹, 11/00

MKP C23f 11/00

Twórcy wynalazku: Sylwia Włodarczyk, Kazimierz Zięborak, Herman Jodko,
Michalina Wiekiera

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Inhibitor korozji dla instalacji przerobu ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest inhibitor korozji dla stali węglowej stosowany w instalacjach do przerobu ropy naftowej.

Inhibitor stosowany w instalacjach do przerobu ropy naftowej pracuje w złożonych warunkach kondensacji par benzyny i wody w obecności chlorowodoru, siarkowodoru, soli amonowych tlenu, związków siarkoorganicznych w zakresie pH 2–6,5.

Do ochrony stali przed korozją w wymienionym wyżej środowisku stosuje się najczęściej inhibitory korozji będące związkami chemicznymi, które w swej budowie zawierają pierścień imidazolinowy. Na przykład w amerykańskim opisie patentowym nr 2355837 jako inhibitory stosuje się podstawione 1-2-imidazolininy – produkty kondensacji imin(dwuetylenotrójaminy, dwupropylenotrójaminy, trójetylenoczteroaminy, czteroetylenopięcioaminy) z kwasem tłuszczowym (laurynowym, olejowym, linolenowym, stearynowym, palitynowym). Wg amerykańskiego opisu patentowego nr 2920030 stosuje się 2-heksylo i 2-heptylo- 2-imidazolinę.

W celu polepszenia własności inhibitujących korozję związki na bazie imidazolininy modyfikuje się przez ich syntezę z innymi grupami związków chemicznych, na przykład według amerykańskiego opisu patentowego nr 2211001 zaleca się etoksyłowanie związków imidazolinowych, patent francuski 1133393 podaje sposób siarkowania pochodnych imidazolininy, patent amerykański 2927080 proponuje otrzymywanie inhibitorów przez reakcję związków imidazolinowych z pięciosiarczkiem fosforu.

Jak wykazały badania ta grupa inhibitorów – zawierających w cząsteczce pierścień imidazolinowy – charakteryzuje się dobrą zdolnością hamowania korozji w mieszaninach woda-chlorek amonu, siarkowodor – benzyna. Ich wadą jest wzrost bezwzględnej wartości szybkości korozji przy obniżaniu pH środowiska. Związki te nie hamują także tworzenia się na powierzchniach wymiany ciepła osadów mieszanych – smółek organicznych (między innymi z dodatku inhibitora) i produktów korozji żelaza. Zdolność przenikania tych związków przez warstwę produktów korozji nie jest wystarczająca.

Znane jest również stosowanie jako inhibitorów korozji związków organicznych stanowiących pochodne amin i kwasów organicznych. Amerykański opis patentowy nr 3010782 podaje sposób otrzymania i przykłady stosowania alkilopoliamin typu $R(CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2)_x$, gdzie R – reszta kwasowa kwasu $(R)COOH)_n$.

a n = 2–3. Zastosowanie pochodnych poliamin i kwasów aromatycznych znane jest z amerykańskiego opisu patentowego nr 2929040. Zastosowanie dwumetyloaminy jest przedmiotem radzieckiego opisu patentowego nr 143402.

Jako inhibitorów można użyć także etoksyloowanych pochodnych aminowych. Na przykład według amerykańskiego opisu patentowego nr 2956889 do tego celu służyć może mieszanina: produkt kondensacji z tlenkiem etylenu mieszaniny okta-decyloaminy i octanu okta-decyloaminy; według angielskiego opisu patentowego nr 826536 można stosować etoksylowane pochodne tzw. amin kanifoli.

Inhibitory tej grupy pochodnych aminowych dla uzyskania dobrych efektów ochrony przed korozją wymagają stosowania wyższych stężeń inhibitora. Słabo lub wcale nie adsorbują się na tych elementach powierzchni, gdzie zaadsorbowane są chlorki. Jako rozpuszczalne w wodzie mogą przechodzić do ścieków. Nie hamują odkładania osadów.

Inhibitor według wynalazku wad tych nie posiada.

Nieoczekiwanie okazało się, że znaczny wzrost efektywności działania inhibitującego uzyskuje się przez zmieszanie związku zawierającego pierścień imidazolinowy ze związkiem lub kilku związkami typu amin, przy czym zastosowana mieszanina działa znacznie silniej niż każdy z wymienionych składników z osobna. Inhibitor według wynalazku składa się z 50–95% związku posiadającego pierścień imidazolinowy, na przykład o wzorze ogólnym 1, przedstawionym na rysunku w którym R_1 oznacza resztę kwasową C_5-C_{19} , a R_2 – grupę alkiloaminową lub alkiloamidową oraz 5–50% związku aminowego. Jako związki aminowe stosuje się pierwszorzędowe aminy alifatyczne o długości łańcucha węglowego C_3-C_{21} , aminy aromatyczne, bądź alicykliczne, pierwszorzędowo- trzeciorzędowe poliaminy oraz aminy kwasu abietynowego o wzorze ogólnym $R_4N(X)CH_2R_5$, gdzie R_4 jest rodnikiem abietylowym, hydro- lub dehydroabietylowym; X jest -H, lub $-CH_2R_5$, $-R_5$ stanowi łańcuch alifatyczny mogący zawierać grupy ketonowe.

Inhibitor według wynalazku wprowadza się do układu w postaci 2,5% roztworu w rozpuszczalniku zawierającym benzynę, alkohol izopropylowy lub izobutylový, cykloheksanol i cykloheksanon w ilości 4–12 g substancji inhibitującej na 1 tonę benzyny. Zaletą preparatu przy stosowaniu do instalacji przemysłowych jest możliwość pracy w szerokim zakresie pH 3–6,5.

Przy zastosowaniu inhibitorów według wynalazku uzyskuje się znacznie efektywniejsze zahamowanie procesu korozji, na przykład w instalacjach rurowo-wieżowych do destylacji ropy naftowej w porównaniu do wyników uzyskiwanych przez stosowanie poszczególnych składników jako inhibitorów. Przyczyną tego efektu synergetycznego jest różnica w strukturze związków powodująca między innymi, że osadzają się one w różnych miejscach powierzchni, dzięki czemu większe przestrzenie są pokrywane inhibitorem i chronione przed korozją. Inhibitor przenika także przez osady i powoduje ich lepsze zmywanie.

Ten wpływ synergetycznego działania potwierdzają wyniki pomiarów zdolności hamowania korozji przedstawione w tablicy dla wybranych przykładowo mieszanin, jak również poszczególnych składników mieszaniny. Zdolność hamowania korozji określano według wzoru:

$$Z_n = \frac{K_b - K_i}{K_b} \cdot 100\%$$

w którym K_b oznacza szybkość korozji stali bez dodatku inhibitora, K_i oznacza szybkość korozji stali przy dodatku inhibitora. Dla uzyskania porównywalności wyników badania prowadzono w jednakowych warunkach, stosując te same ilości składników. Badaniom poddawano próbki stali węglowej St2S oszlifowane i odtłuszczone. Zanurzono je w mieszaninie benzyny i 0,2% roztworu wodnego chlorku amonowego zawierającego 1,6 g H_2S na 1. Stosunek objętości fazy wodnej i benzynowej wynosił 1 : 1. pH roztworu wodnego było regulowane przez dodatek kwasu solnego i wynosiło 2,4 oraz 5,6. Stężenie substancji inhibitującej dla wszystkich pomiarów wynosiło 10 mg na litr benzyny. Doświadczenia wykonywano w temperaturze pokojowej, w temperaturze 40°C i w temperaturze 70°C. Podczas pomiarów w podwyższonych temperaturach stosowano silne mieszanie.

Jak wynika z tablicy pomiarów poz. 1–5 dodatek aminy alifatycznej poprawia efektywność zarówno inhibitora imidazolinowego z grupą R_2 alkiloaminową, jak alkiloamidową. Wzrost pH z 2,4 do 5,6 nie usuwa efektu synergetycznego (poz. 6–8). Efekt synergetyczny występuje przy wszystkich omawianych wyżej typach amin (poz. 9–10). Skuteczność inhibitora imidazolinowego pod wpływem dodatku amin rośnie z 87% do 99,4% (poz. 15 – amina alifatyczna), 93% (poz. 16 – amina alifatyczna), 97,5% (poz. 17 – abietyloamina), 97% (poz. 18 – poliamina) lub 90% (amina pierścieniowa). Wzrost pH do 5,6 również nie wpływa na efekt synergetyczny a nawet go wzmacnia (poz. 20–22 – wzrost efektywności z 72% do 99,4%). Również wzrost temperatury do 70° nie zmienia sytuacji. Dodatek aminy podwyższa efektywność inhibitora z 25% do 83%. Pomiary ilości osadów pozostających na próbce po korozji wykazały, że w przypadku mieszanin ilości osadów były mniejsze o ok. 50–70%.

Zastrzeżenie patentowe

Inhibitor korozji dla instalacji przerobu ropy naftowej, zawierający związki imidazolinowe oraz aminy, znamienny tym, że zawiera 50–95% związku posiadającego pierścień imidazolinowy o wzorze ogólnym 1, przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza resztę kwasową C_5-C_{19} , a R_2 – grupę alkilaminową lub alkiloamidową oraz 5–50% pierwszorzędowej aminy alifatycznej zawierającej łańcuch węglowy 3–21 atomów węgla, lub aminy aromatycznej, bądź heterocyklicznej, lub pierwszo- drugo- bądź trzeciorzędowej poliaminy, albo aminy kwasu abietynowego o wzorze ogólnym $R_4N(X)CH_2R_5$, gdzie R_4 jest rodnikiem abietylowym, hydro- lub dehydroabietylowym; X jest -H lub $-CH_2R_5$, $-R_5$ stanowi łańcuch alifatyczny mogący zawierać grupy ketonowe.

Tabela

Nr poz.	Skład substancji inhibitującej	pH solanki	Warunki pomiaru Temperatura °C	Mieszanie	Zdolność hamowania korozji %
1.	Inhibitor imidazolinowy (R_1-C_{17} , R_2 – grupa alkiloamidowa) – 10 mg				54
2.	Inhibitor imidazolinowy (R_1-C_{17} , R_2 – grupa alkiloaminowa) – 10 mg	2,4	pokojowa	–	53
3.	Amina alifatyczna $C_{11}H_{23}NH_2$				brak efektu
4.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 1) 7 mg + amina alifatyczna (poz. 3) – 3 mg				82
5.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 2) 7 mg + amina alifatyczna (poz. 3) – 3 mg				86
6.	Inhibitor imidazolinowy (R_1-C_{17} , R_2 – grupa alkiloamidowa) – 10 mg				40
7.	Amina alifatyczna $C_{11}H_{23}NH_2$	5,6	pokojowa	–	przyspieszenie korozji
8.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 6) – 7 mg + amina alifatyczna (poz. 7) – 3 mg				55
9.	Inhibitor imidazolinowy (R_1-C_{17} , R_2 – grupa alkiloamidowa) – 10 mg				87
10.	Amina alifatyczna $C_{11}H_{23}NH_2$				brak efektu
11.	Amina alifatyczna $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$	2,4	40°	+	brak efektu
12.	Abietylamina				przyspieszenie korozji
13.	Trójetylenoczteroamina				brak efektu
14.	Cyklohesyloamina				brak efektu
15.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 9) – 7 mg + amina alifatyczna (poz. 10) – 3 mg				99,4
16.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 9) – 7 mg + amina alifatyczna (poz. 11) – 3 mg				93
17.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 9) – 7 mg + amina (poz. 12) – 3 mg				97,5
18.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 9) – 7 mg + amina (poz. 13) – 3 mg				97
19.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 9) – 7 mg + amina (poz. 14) – 3 mg				90
20.	Inhibitor imidazolinowy (R_1-C_{17} , R_2 – grupa alkiloamidowa – 10 mg	5,6	40°	+	72
21.	Amina alifatyczna $C_{11}H_{23}NH_2$				brak efektu
22.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 20) – 7 mg + amina (poz. 21) – 3 mg				99,4
23.	Inhibitor imidazolinowy (R_1-C_{17} , R_2 – grupa alkiloamidowa) – 10 mg	5,0	70°	+	25
24.	Amina alifatyczna $C_{11}H_{23}NH_2$				nje badano
25.	Inhibitor imidazolinowy (poz. 23) – 7 mg + amina (poz. 24) – 3 mg				83

