



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 17.IX.1966 (P 116 505)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 20.XI.1970

Kl. 48 d<sup>1</sup>, 11/14

MKP C 23 f, 11/14

UKD 620. 197. 34

Współtwórcy wynalazku: Józef Mieluch, Edward Grochowski, Halina Jar-  
mołowicz, Witold Tomasik, Krystyna Żóraw-  
ska, Wojciech Kulicki

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),  
Warszawa (Polska)

**Sposób ochrony stali przed korozją, zwłaszcza w środowiskach  
kwasowych oraz w instalacjach destylacji rurowo-wieżowej  
w rafinerii nafty**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ochrony sta-  
li przed korozją, zwłaszcza w środowiskach kwaso-  
wych oraz w instalacjach destylacji rurowo-wię-  
żowej w rafinerii nafty.

Jedną ze znanych metod walki z korozją metali  
jest dodawanie niewielkich ilości odpowiednio do-  
branych substancji chemicznych do środowiska ko-  
rozyjnego. Substancje te, zwane inhibitorami koroz-  
ji, przy zachowaniu określonych warunków ich  
dozowania mogą w znacznym stopniu zahamować  
korozję metalu. Uzyskiwany efekt ochronny zależy  
przy tym od rodzaju użytego inhibitora, chemicz-  
nych, fizykochemicznych i hydrodynamicznych wa-  
runków panujących w środowisku korozyjnym, ro-  
dzaju chronionego metalu lub stopu oraz od spo-  
sobu dozowania inhibitora.

Oznacza to, że dana substancja chemiczna, dozo-  
wana w określony sposób, może być efektywnym  
inhibitorem korozji żelaza, ale zupełnie nie chro-  
nić przed korozją cynku lub miedzi, a nawet mo-  
że przyspieszać korozję tych metali. Dany inhibi-  
tor może chronić dany metal przed korozją na  
przykład w środowisku siarczanów, ale może być  
nieefektywny na przykład w środowisku chlorków,  
może być efektywny na przykład w środowisku  
kwasowym, ale nieefektywny w środowisku obo-  
jętnym i alkalicznym, może dobrze chronić w tem-  
peraturze pokojowej, ale nie dawać efektu dodat-  
niego w temperaturze podwyższonej (np. 100°C),

może na przykład chronić metal przed korozją ogólną,  
ale nawet wzmagać tzw. kruchość wodorową.  
Ogólnie mówiąc, rodzaj inhibitora i sposób jego do-  
zowania muszą być dokładnie dobrane do rodzaju  
metal i warunków korozyjnych.

Efektywność inhibitora w danych warunkach ko-  
rozyjnych silnie zależy od rodzaju zastosowanych  
substancji chemicznych. Często nawet drobne zmia-  
ny składu inhibitora oraz budowy cząsteczek zasto-  
sowanych związków chemicznych mogą mieć za-  
sadnicze znaczenie. Na przykład zmiana długości  
łańcucha alifatycznego o 1—2 atomy węgla może  
kilkakrotnie zmienić efektywność ochronną.

Współczesny stan teorii działania inhibitorów  
szczególnie w nieco bardziej złożonych lub zmien-  
nych warunkach korozyjnych nie pozwala dokonać  
wyboru inhibitora w oparciu o przewidywania teo-  
retyczne lub przez analogię do innych warunków.  
Wybór musi być każdorazowo dokonywany na pod-  
stawie żmudnych, długotrwałych badań korozyj-  
nych w laboratoryjnych warunkach modelowych, a  
uzyskane wyniki muszą być sprawdzone w rze-  
czywistych warunkach przemysłowych.

Proponowano dotychczas znaczną liczbę inhibito-  
rów korozji otrzymywanych na drodze kondensacji  
kwasów tłuszczowych lub aromatycznych względnie  
aldehidów z różnymi wieloaminami. Jako produk-  
ty otrzymuje się przy tym związki pochodne 4-imid-  
azoliny lub 1,3-diazoliny. Przykładem szczegóło-

wym może tu być 1-hydroksyetylo- lub 1-aminoetylo-2-heptadecylo-4-imidazolina otrzymywana podczas kondensacji aminoetylo- lub hydroksyetylenodwuaminy z kwasem stearynowym lub oleinowym. W wyniku użycia jako surowca do kondensacji kwasu dwukarboksylowego (np. sebacynowego) otrzymuje się bis-imidazoliny. Pochodne 1,3-diazoliny stanowią produkty kondensacji amin z aldehydami. Przykładem szczegółowym może tu być produkt kondensacji czteroetylenopięcioaminy z etanolem. Żadna z powyżej wymienionych substancji nie działała skutecznie jako inhibitor w opisanym wyżej szerokim zakresie warunków korozyjnych.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie substancji wykazującej wysoką efektywność ochronną wobec korozji stali węglowej w warunkach pracy układów kondensacyjno-chłodniczych w instalacji do destylacji rurowo-wieżowej w rafinerii ropy wysokosiarkowej) oraz w środowiskach kwasu siarkowego i solnego.

Zakres założonych warunków korozyjnych jest bardzo szeroki. Konstrukcyjne stale węglowe mogą znacznie różnić się pod względem swego składu chemicznego i struktury. Mogą one w tych warunkach ulegać korozji ogólnej, korozji wżerowej oraz kruchości wodorowej. Temperatura założonych warunków korozyjnych waha się od kilkunastu do ponad 100°C, pH środowiska korozyjnego może wynosić od 0 do około 9. Chemicznymi czynnikami korozyjnymi mogą tu być jony głównie chlorkowe, siarczanowe i amonowe, ponadto środowisko korozyjne może być nasyczone tlenem lub siarkowodorem. Korozja może zachodzić pod działaniem fazy wodnej i węglowodorowej oraz pod działaniem cieczy i oparów.

Wynalazek umożliwia ochronę stali przed korozją w szerokim zakresie warunków korozyjnych przez zastosowanie jako inhibitora korozji mieszaniny rozmaitych indywidualów chemicznych, efektywnych w różnych zakresach tych warunków.

Stwierdzono, że inhibitorem spełniającym cel wynalazku jest mieszanina produktów otrzymana przez kondensację kwasów tłuszczowych o długości łańcucha  $C_{10}$  —  $C_{20}$  otrzymanych w procesie katalitycznego utleniania parafiny za pomocą powietrza wobec nadmanganianu potasowego i pochodzących z frakcji mydlarskiej, laurylowej lub stearynowej, z N-2-hydroksyetylo/-etylenodwuaminą, przy zachowaniu stosunku molowego reagenta kwasowego do aminy 1:1 do 1,5. Otrzymany produkt nie stanowi indywidualu chemicznego, lecz jest mieszaniną produktów różnego stopnia kondensacji.

Aby zapewnić otrzymanie właściwego produktu, proces kondensacji prowadzi się w 55—70%-owym roztworze ksylenu i/lub toluenu. Proces przerywa się, gdy z mieszaniny reakcyjnej oddestyluje 1,8 — 1,9 mola wody na mol zastosowanej mieszaniny kwasów tłuszczowych. Ważne jest, by proces nie był prowadzony zbyt długo, tzn. ażeby nie oddestylowało więcej wody niż podano wyżej, gdyż mogłaby nastąpić wówczas pełna cyklizacja produktu do

układu 4-imidazoliny i tym samym nie zostałyby zapewniona właściwa efektywność ochronna w szerokim zakresie warunków korozyjnych. Również skrócenie czasu procesu w stosunku do momentu określonego wyżej ubytkiem wody wywiera niekorzystny wpływ na właściwości inhibitora.

Na rysunku podstawiono wzory czterech produktów reakcji (1—4), przy czym **R** oznacza alkil  $C_{10}$  —  $C_{20}$ . Głównym produktem spośród przedstawionych na rysunku jest produkt określony wzorem 1. Otrzymany produkt kondensacji rozpuszcza się najkorzystniej w mieszaninie rozpuszczalników polarnych, zwłaszcza cykloheksanonu i/lub metanolu, z węglowodorami niepolarnymi aromatycznymi, zwłaszcza toluenem i/lub ksylenem. Otrzymany w ten sposób roztwór jest trwały w szerokim zakresie temperatur. Może on być rozcieńczony benzyną w przypadku korozji w fazie węglowodorowej lub alkoholem izopropylowym — w przypadku korozji w fazie wodnej. Rozcieńczony roztwór inhibitora wprowadza się do środowiska korozyjnego, tak aby uzyskać odpowiednio dobrane, równomierne stężenie. Najkorzystniej, inhibitor w postaci roztworu o składzie 25 części wagowych substancji aktywnej, 25 części wagowych rozpuszczalnika polarnego cykloheksanolu i/lub cykloheksanonu i/lub metanolu oraz 50 części wagowych rozpuszczalnika niepolarnego toluenu, ksylenu lub benzenu, rozpuszcza się lub rozpyla w medium korozyjnym, tak aby zapewnić równomierny dostęp inhibitora do wszystkich punktów chronionej instalacji.

Przykład. Do reaktora zaopatrzonego w urządzenie do prowadzenia destylacji azeotropowej wprowadza się 51,0 kg kwasów tłuszczowych syntetycznych frakcji stearynowej, 28,0 kg surowej N-2-hydroksyetylo/-etylenodwuaminy oraz 100 kg ksylenu. Całość ogrzewa się do wrzenia i odbiera wodę. Po około 10 godzinach, gdy oddestyluje 7 kg wody, odpędza się ksylen pod normalnym ciśnieniem, a następnie obniża się ciśnienie do 20—30 mm Hg i oddestylowuje się w 140—160° nie prze-reagowaną aminę. Surowy produkt w ilości 65 kg rozpuszcza się na gorąco w 195 kg toluenu i 65 kg cykloheksanonu.

Otrzymany inhibitor poddano szczegółowym badaniom korozyjnym dwiema metodami laboratoryjnymi: (I) badania w układzie: 5%-owy roztwór wodny  $NH_4Cl$  + benzyna ekstrakcyjna w temperaturze wrzenia (około 90°C), przy wysyceniu obu faz siarkowodorem i intensywnym mieszaniną azotem (pH = 1,5 oraz 8); (II) badania w 10%-owym roztworze wodnym  $H_2SO_4$  i 10% roztworze wodnym HCl. Ponadto przeprowadzono sprawdzające badania w instalacjach przemysłowych.

Używano próbek korozyjnych w postaci cienkich blaszek ze stali niskowęglowej. Szybkość korozji oceniono na podstawie straty masy w  $g/cm^2$  powierzchni próbki oraz na podstawie wyglądu próbek. Efekt ochronny wyrażono za pomocą współczynnika ochrony, który obliczono ze stosunku szybkości korozji bez dodawania inhibitora do szybkości korozji po dodaniu inhibitora. Poniższa tablica podaje niektóre wyniki tych badań.

Stężenie inhibitora ppm*	Współczynnik ochrony	
	Metoda I (pH=5)	Metoda II (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
2,5	14,8	
5,0	15,0	2,8
10,0		4,7
15,0		12,5

\* 1 ppm = gram/tonę.

Warunki korozyjne, jakie występowały w metodzie I, są zbliżone do warunków panujących w wymiennikach ciepła układu destylacji rurowo-wieżowej w rafinerii ropy w przypadku destylacji ropy wysokosiarkowej. Można więc przyjąć, że proponowany inhibitor już w stężeniu około 2,5 ppm wykazuje dobrą ochronę w warunkach przepływu fazy ciekłej i/lub gazowej z prędkością od 0 do kilkunastu m/sek i przy pH = 5. W środowisku o pH = 8 dla uzyskania podobnej efektywności konieczne było stosowanie nieco wyższych stężeń inhibitora. Ze względu na to, że w warunkach przemysłowych istnieje ogromna zmienność warunków (temperatura, pH, prędkość przepływów) korzystne jest stosowanie tego inhibitora do ochrony instalacji destylacji rurowo-wieżowej w rafinerii ropy w stężeniu 5—10 ppm. Przeprowadzone w ciągu dwóch cykli międzyremontowych próby przemysłowe w rafinerii wykazały, że inhibitor według wynalazku chroni instalację przemysłową w sposób wysoce efektywny zarówno przed korozją ogólną jak i kruchością wodorową.

Wyniki uzyskane metodą II wykazały, że inhibitor stosowany zgodnie z wynalazkiem w stężeniu około 15 ppm, może efektywnie chronić przed korozją stal w środowisku zarówno kwasu siarkowego, jak i solnego.

W trakcie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że bez dodania inhibitora korodowane próbki posiadały na swojej powierzchni dużo tzw. „pęcherzy wodorowych”. Na próbkach korodowanych w obecności dodatków inhibitora pęcherze te nie występowały. Wskazuje to, że substancja ta może również zapobiegać kruchości wodorowej.

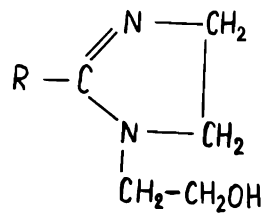
#### Zastrzeżenia patentowe

10

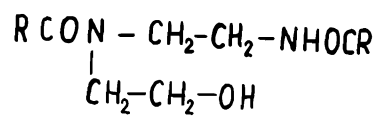
1. Sposób ochrony metali przed korozją, zwłaszcza w środowiskach kwasowych oraz w instalacjach destylacji rurowo-wieżowej w rafinerii ropy, przez wprowadzenie do środowiska korozyjnego inhibitora korozji, **znamienny tym**, że jako inhibitor korozji stosuje się produkt kondensacji mieszaniny kwasów tłuszczowych syntetycznych o długości łańcucha C<sub>10</sub> — C<sub>20</sub>, otrzymywanych w procesie katalitycznego utleniania parafiny za pomocą powietrza wobec nadmanganianu potasowego i pochodzących z frakcji mydlarskiej, laurylowej lub stearynowej, z N-2-hydroksyetylo/-etylenodwumina przy zachowaniu stosunku molowego reagenta kwasowego do aminy 1:1 do 1,5, przy czym kondensację prowadzi się w 55—70%-owym roztworze ksylenu i/lub toluenu do momentu, gdy oddestyluje 1,8 — 1,9 mola wody reakcyjnej na mol zastosowanych kwasów tłuszczowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że inhibitor w postaci roztworu o składzie 25 części wagowych substancji aktywnej, 25 części wagowych rozpuszczalnika polarnego takiego jak cykloheksanol i/lub cykloheksanon i/lub metanol oraz 50 części wagowych rozpuszczalnika niepolarnego takiego jak toluen, ksylen lub benzen, rozpuszcza się lub rozpyla się w medium korozyjnym, tak aby zapewnić równomierny dostęp inhibitora do wszystkich punktów chronionej instalacji.

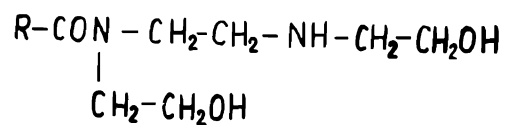
85



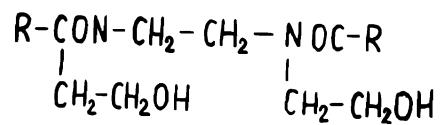
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4