

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131731



(51) Int. Cl. ² C 23 F 11/14

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	1247/71
(22) Inngitt	01.04.71
(23) Løpedag	01.04.71
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	05.10.71
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	07.04.75
(30) Prioritet begjært fra:	02.04.70, 13.05.70
Storbritannia, nr. 15580/70,	23047/70,
	23048/70

- (71)(73) FISONS LIMITED,
Harvest House, Felixstowe, Suffolk, England.
- (72) MARKS, Colin Elliott, Quorn, Leicestershire,
MILLER, John, Mapperley, Nottingham, England.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte og vannholdig blanding for
inhibering av korrosjon i apparater som
inneholder et vandig medium.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte og en vannholdig blanding for å hindre korrosjon i apparater inneholdende vandige media.

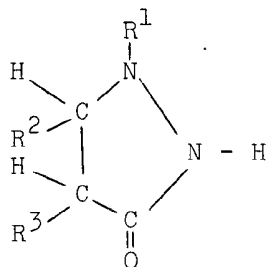
Oksygen har lenge vært kjent som en av de viktigste årsaker til korrosjon i dampopphetere og dets fjerning fra det tilførte vann er ønskelig for å få effektiv og økonomisk drift i anlegget. Det har vært fremsatt mange forslag for å fjerne det oppløste oksygen i tilførselsvannet, og hydrazin har i en viss tid vært benyttet med hell. Ved lave temperaturer er imidlertid reaksjonen mellom oksygen og hydrazin langsom.

Det har vært foreslått forskjellige løsninger for å

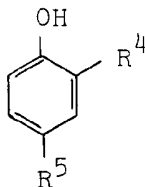
131731

overkomme den langsomme virkningen til hydrazin. Man har således foreslått å benytte en synergistisk kombinasjon av metylenblått og et kompleks kobbercyanid. Denne kombinasjon er imidlertid ikke stabil ved alle temperaturer og det har vært påkrevet med ytterligere forbedring. Et av de senere forslag er angitt i britisk patent nr. 1.192.399 som beskriver bruk av visse kinonforbindelser. Foreliggende oppfinnelse angår oppdagelsen av at bestemte pyrazolidon-, aminofenol- og 1,8-dihydroksynaftalenforbindelser er spesielt virkningsfulle som aktivatorer for hydrazin og i mange tilfeller er aktiveringshastigheten til disse forbindelser større enn det som er tilfelle for tidligere benyttede stoffer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte for inhibering av korrosjon i apparater, som inneholder et vandig medium, ved tilsetning av hydrazin og en aktiverende forbindelse, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at man til det vannholdige medium i tillegg til hydrazin tilsetter minst en aktiverende forbindelse med en av de følgende generelle formler I, II eller III:



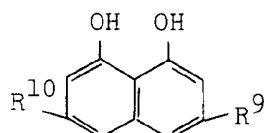
eller et syreaddisjonssalt derav, hvor R^1 , R^2 og R^3 er like eller forskjellige og hver for seg betegner hydrogen, en alkyl-, aryl-, aralkyl- eller alkarylgruppe, hvilke grupper alle kan være substituerte;



eller et syreaddisjonssalt derav, hvor en av gruppene R^4 og R^5 er en gruppe $-NHR^6$, hvor R^6 er hydrogen, en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe og den andre av gruppene R^4 og R^5 er hydrogen eller

131731

en gruppe $-NR^7R^8$, hvor R^7 og R^8 , som kan være like eller forskjellige, er hydrogen, en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe; eller



III

hvor R^9 og R^{10} , som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, halogen, en alkyl-, aryl-, alkaryl-, alkoksy- eller aminogruppe, eller en karboksylsyregruppe eller salter eller estere derav, eller en sulfonsyregruppe eller salter eller estere derav.

Det er ifølge oppfinnelsen videre tilveiebragt en vannholdig blanding for bruk i den ovenfor angitte fremgangsmåte, for inhibering av korrosjon, og inneholdende hydrazin og en aktiverende forbindelse, og denne blanding er kjennetegnet ved at den inneholder minst en aktiverende forbindelse med en av de ovenfor angitte generelle formler I, II eller III.

I en foretrukken utførelse omfatter den vandige blanding hydrazin og en forbindelse med formel I eller et syreaddisjonssalt derav, hvor R^1 , R^2 og R^3 som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, alkyl med fra 1-6 karbonatomer, fenyl, naftyl, benzyl, fenetyl eller tolyl. Egnede substituenten for hydrokarbon-gruppene omfatter en eller flere grupper valgt fra hydroksy, alkoksy (f.eks. metoksy eller etoksy), hydroksyalkyl (slik som hydroksymetyl), amino, substituert amino (slik som mono- eller di-alkylsubstituert amino), nitro, halogen (slik som klor eller brom), eller sulfonsyre eller karboksylsyregrupper eller salter, estere eller amider derav. Eksempler på syreaddisjonssalter av forbindelser med formel I er sulfater og hydroklorider. Den mest foretrukne forbindelse med formel I, er 1-fenyl-3-pyrazolidon, som kommersielt er tilgjengelig som "Phenidone".

I en annen foretrukken utførelse omfatter den vandige blanding hydrazin og en forbindelse med formel II eller et syreaddisjonssalt derav, hvor en av gruppene R^4 og R^5 er gruppen $-NHR^6$, hvor R^6 er hydrogen, alkyl med fra 1-6 karbonatomer (slik som metyl, etyl, propyl eller butyl), fenyl eller benzyl, og hvor den annen gruppe av R^4 og R^5 er hydrogen eller en gruppe $-NR^7R^8$, hvor

131731

R^7 og R^8 , som kan være de samme eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, alkyl med fra 1-6 karbonatomer (slik som metyl, etyl, propyl eller butyl), fenyl eller benzyl. Eksempler på syreaddisjons-salter er sulfater eller hydroklorider. De mest foretrukne forbindelser med formel II, er p-aminofenoler, slik som p-aminofenol og p-(metylamino)-fenol og deres syreaddisjonssalter.

I en ytterligere foretrukken utførelse omfatter den vandige blanding hydrazin og en forbindelse med formel III, hvor R^9 og R^{10} , som kan være de samme eller forskjellige, hver er hydrogen, alkyl med fra 1-6 karbonatomer (slik som metyl, etyl, propyl eller butyl), fenyl, benzyl, halogen (slik som klor eller brom), lavere alkoksy (slik som metoksy eller etoksy), amino, karboksylsyre eller salter eller estere av slike syrer, eller sulfonsyre eller salter eller estere derav. Fortrinnsvis og fordelaktig er minst en av gruppene R^9 og R^{10} hydrogen eller en sulfonsyre eller et salt eller en ester av denne. De mest foretrukne aktiverende forbindelser med formel III, er 1,8-dihydroksynaftalen og 1,8-dihydroksynaftalen-3,6-disulfonsyre eller et salt eller en ester av sistnevnte forbindelse.

Forbindelser med formlene I, II og III er kommersielt tilgjengelige eller kan fremstilles ved kjente fremgangsmåter.

Virkningen av de aktiverende forbindelser med formel I, II og III synes å være katalytisk, og følgelig ser det ut til at forholdet hydrazin til aktiverende forbindelse ikke er kritisk. Vanligvis har man funnet det tilfredsstillende å anvende et vektforhold av hydrazin til aktiverende forbindelse på fra 30 til 1500:1, idet man foretrekker et forhold på fra 50 til 500:1.

Konsentrasjonen av hydrazin i den vandige oppløsning kan være alt etter ønske. Hydrazinet blir imidlertid vanligvis tilført slik at den vandige oppløsning har en konsentrasjon på fra ca. 15 til ca. 35% vekt/vekt for behandling av kjelevann, og det er hensiktsmessig å tilsette aktivatoren til en slik vandig oppløsning, hvorved man får en aktivert hydrazinoppløsning. En egnet, aktivert hydrazinoppløsning inneholder derfor ca. 15% vekt/vekt hydrazin og 0,1-0,3% vekt/vekt aktiverende forbindelse i vandig oppløsning.

Apparatet hvor fremgangsmåten og blandingen ifølge oppfinnelsen benyttes, kan være en kraftstasjon, en skipsdampkjel,

et industrianlegg, et varmtvannssystem eller lignende.

Hydrazinet og den aktiverende forbindelse kan tilsettes det vandige medium separat eller sammen, men blir fortrinnsvis tilsatt som en vandig oppløsning av den type som er beskrevet ovenfor, og forholdet mellom hydrazin og aktiverende forbindelse er som angitt ovenfor. Det er foretrukket å tilsette et støkiometrisk overskudd av hydrazin i forhold til det oppløste oksygen i vannet, og overskuddet bør egnet og fortrinnsvis være fra 50 til 500 vekt-%, fortrinnsvis fra 100 til 300 vekt-% i forhold til det støkiometriske behov.

For å fremme effekten av hydrazinet, bør pH i det vandige medium fortrinnsvis justeres til 8,5 til 11, fortrinnsvis 9 til 10,5. pH kan justeres ved å tilsette en base slik som hydrazin selv, natriumhydroksyd, ammoniakk, cykloheksylamin, morfolin, monoetylamin, dietylamin, trietylamin eller en annen egnet base.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen. Alle deler og proSENTSATSER er pr. vekt.

I de nedenfor angitte eksempler er det vist til fig. 1-6. Fig. 1-5 representerer grafiske fremstillinger over den aktivitet som oppnås med hydrazin uten aktivator og med hydrazin inneholdende en ifølge foreliggende oppfinnelse benyttet aktiverende forbindelse. Fig. 6 representerer en grafisk fremstilling hvor man har sammenlignet resultater oppnådd under anvendelse av foreliggende oppfinnelse og de som oppnås ved bruk av et tidligere kjent system.

Eksempel 1

En aktivert hydrazinoppløsning bestående av en vandig oppløsning inneholdende 15% hydrazin og 0,1% 1-fenyl-3-pyrazolidon ble tilsatt til vann inneholdende 35 ppm oppløst oksygen, hvorved man fikk en begynnende hydrazinkonsentrasjon på 150 ppm. Vannets pH ble justert til 10,5 med vandig natriumhydroksyd.

Fallet i innholdet av oppløst oksygen ble målt ved 25°C som en funksjon av tid og sammenlignet med en identisk prøve inneholdende hydrazin men intet pyrazolidon. Resultatene er vist på fig. 1.

131731

Eksempel 2

En aktivert hydrazinoppløsning bestående av en vandig oppløsning inneholdende 15% hydrazin og 0,3% p-metylaminofenolsulfat ble tilsatt til vann inneholdende 1,0 ppm oppløst oksygen, hvorved man fikk en begynnende hydrazinkonsentrasjon på 3,0 ppm. Vannets pH ble justert til 9,5 med fortynnet vandig natriumhydroksydoppløsning.

Fallet i innholdet av oppløst oksygen i vannet ble målt ved 25°C som en funksjon av tiden og sammenlignet med en identisk behandlet vannprøve hvor man anvendte hydrazin uten aktivatoren. Resultatene er vist på fig. 2.

Eksempel 3

En aktivert hydrazinoppløsning bestående av en vandig oppløsning av 15% hydrazin og 0,3% p-aminofenol ble tilsatt til vann inneholdende 1,0 ppm oppløst oksygen, hvorved man fikk en begynnende hydrazinkonsentrasjon på 3,0 ppm. Vannets pH ble justert til 9,5 med vandig ammoniakk.

Fallet i oppløst oksygen i vannet ble målt ved 25°C som en funksjon av tiden og sammenlignet med en tilsvarende behandlet prøve hvor man anvendte hydrazin uten aktivator. Resultatene er vist på fig. 3.

Eksempel 4

En aktivert hydrazinoppløsning bestående av en vandig oppløsning av 15% hydrazin og 0,3% 2,4-diaminofenol ble tilsatt til vann inneholdende 1,0 ppm oksygen, hvorved man fikk en begynnende hydrazinkonsentrasjon på 3,0 ppm. pH i vannet ble justert til 10,0 med vandig ammoniakk.

Fallet i innholdet av oppløst oksygen i vannet ble målt ved 25°C som en funksjon av tiden og sammenlignet med en tilsvarende behandlet prøve hvor man anvendte hydrazin uten aktivatoren. Resultatene er vist på fig. 4.

Eksempel 5

En aktivert hydrazinoppløsning bestående av en vandig oppløsning inneholdende 15% hydrazin og 0,3% 1,8-dihydroksynaftalen-3,6-disulfonsyre-dinatriumsalt, ble tilsatt til vann inneholdende 1 ppm oppløst oksygen, hvorved man fikk en begynnende hydrazin-

131731

konsentrasjon på 3,0 ppm. pH i vannet ble justert til 9,5 med vandig ammoniakk.

Fallet i innholdet av oppløst oksygen i vannet ble målt ved 25°C som en funksjon av tiden, og sammenlignet med en tilsvarende behandlet prøve hvor man anvendte hydrazin uten aktivator. Resultatene er vist på fig. 5.

Sammenligning av 2,4-diaminofenol- og kinolaktivatorer

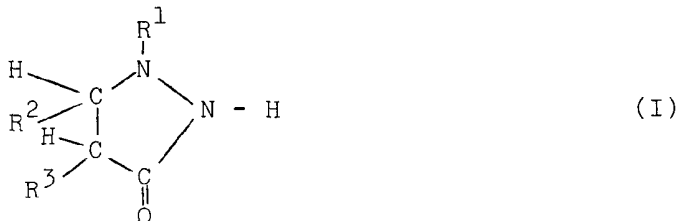
En aktivert hydrazinsammensetning omfattende en vandig oppløsning inneholdende 15% hydrazin og 0,15% 2,4-diaminofenol ble tilsatt til vann inneholdende 8,75 ppm oppløst oksygen for der- ved å gien begynnende hydrazinkonsentrasjon på 150 ppm.

Nedgangen i konsentrasjon av oppløst oksygen ved 22°C ble målt som en funksjon av tiden.

Forsøket ble gjentatt to ganger under anvendelse av en aktivert hydrazinoppløsning omfattende en vandig oppløsning inneholdende 15% hydrazin og 0,15% kinol, samt vandig 15% hydrazin uten noen aktivator. De oppnådde resultater er vist i fig. 6. Herfra fremgår det at den aktivator som anvendes i foreliggende oppfinnelse gir forbedret aktivitet i forhold til det tidligere benyttede system.

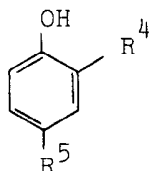
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for inhibering av korrosjon i apparater, som inneholder et vandig medium, ved tilsetning av hydrazin og en aktiverende forbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d a t m a n til det vannholdige medium i tillegg til hydrazin tilsetter minst en aktiverende forbindelse med en av de følgende generelle formler I, II eller III:



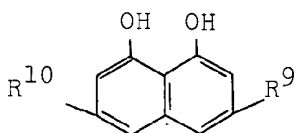
eller et syreaddisjonssalt derav, hvor R^1 , R^2 og R^3 er like eller forskjellige og hver for seg betegner hydrogen, en alkyl-, aryl-, aralkyl- eller alkarylgruppe, hvilke grupper alle kan være substituerte;

131731



(II)

eller et syreaddisjonssalt derav, hvor en av gruppene R^4 og R^5 er en gruppe $-NHR^6$, hvor R^6 er hydrogen, en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe og den andre av gruppene R^4 og R^5 er hydrogen eller en gruppe $-NR^7R^8$, hvor R^7 og R^8 , som kan være like eller forskjellige, er hydrogen, en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe; eller



(III)

hvor R^9 og R^{10} , som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, halogen, en alkyl-, aryl-, alkaryl-, alkoksy- eller aminogruppe, eller en karboksylsyregruppe eller salter eller estere derav, eller en sulfonsyregruppe eller salter eller estere derav.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom hydrazin og den aktiverende forbindelse er 30-1500:1, og fortrinnsvis 50-500:1.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrazinet tilsettes til det vandige medium i et støkiometrisk overskudd i forhold til den mengde syre som er oppløst i det vannholdige medium.

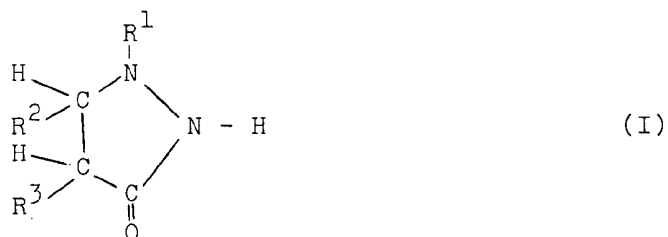
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrazinet tilsettes til det vandige medium i et overskudd på 50-500 vekt-% over den støkiometrisk nødvendige mengde.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdiene i det vannholdige medium justeres til 8,5-11, fortrinnsvis 9-10,5, under anvendelse av natriumhydroksyd eller ammoniakk.

6. Vannholdig blanding for bruk i fremgangsmåten ifølge krav 1, for inhibering av korrosjon, og inneholdende hydrazin og en aktiverende forbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d at

131731

den inneholder minst en aktiverende forbindelse med en av de følgende generelle formler I, II eller III:



eller et syreaddisjonssalt derav, hvor R^1 , R^2 og R^3 er like eller forskjellige og hver for seg er hydrogen, en alkyl-, aryl-, aralkyl- eller alkarylgruppe, hvilke grupper alle kan være substituert;



eller et syreaddisjonssalt derav, hvor en av gruppene R^4 og R^5 er en gruppe $-NHR^6$, hvor R^6 er hydrogen, en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe, og den andre av gruppene R^4 og R^5 er hydrogen eller en gruppe $-NR^7R^8$, hvor R^7 og R^8 , som kan være like eller forskjellige, er hydrogen, en alkyl-, aryl- eller aralkylgruppe; eller



hvor R^9 og R^{10} , som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, halogen, en alkyl-, aryl-, alkaryl-, alkoksy- eller aminogruppe, eller en karboksylsyregruppe eller salter eller estere derav, eller en sulfonsyregruppe eller salter eller estere derav.

7. Blanding ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter hydrazin og en forbindelse med den generelle formel I eller et syreaddisjonssalt derav, hvor R^1 , R^2 og R^3 , som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, en

131731

alkylgruppe med 1-6 karbonatomer, en fenyl-, naftyl-, benzyl-, fenetyl- eller tolylgruppe.

8. Blanding ifølge krav 6 eller 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at syreaddisjonssaltet av forbindelsen med formel I er et sulfat eller et hydroklorid.

9. Blanding ifølge krav 6 eller 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen med formel I er 1-fenyl-3-pyrazolidon.

10. Blanding ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter hydrazin og en forbindelse med den generelle formel II eller et syreaddisjonssalt derav, hvor en av gruppene R^4 og R^5 er en gruppe $-NHR^6$, hvor R^6 er hydrogen, en alkylgruppe med 1-6 karbonatomer, en fenyl- eller benzylgruppe, og hvor den andre av gruppene R^4 og R^5 er hydrogen eller en gruppe $-NR^7R^8$, hvor R^7 og R^8 , som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, en alkylgruppe med 1-6 karbonatomer, en fenyl- eller benzylgruppe.

11. Blanding ifølge krav 6 eller 10, k a r a k t e r i s e r t v e d syreaddisjonssaltet av forbindelsen med formel II er et sulfat eller et hydroklorid.

12. Blanding ifølge krav 6 eller 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen med formel II er en p-aminofenol, slik som p-aminofenol eller p-(metylamino)fenol.

13. Blanding ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter hydrazin og en forbindelse med den generelle formel III, hvor R^9 og R^{10} , som kan være like eller forskjellige, hver for seg er hydrogen, halogen, en alkylgruppe med 1-6 karbonatomer, en fenyl-, benzyl-, lavere alkoksy- eller aminogruppe, eller en karboksylsyregruppe eller salter eller estere derav, eller en sulfonsyregruppe eller salter eller estere derav.

14. Blanding ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en av gruppene R^9 og R^{10} er hydrogen eller en sulfonsyregruppe eller et salt eller en ester derav.

15. Blanding ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen med formel III er 1,8-dihydroksynaftalen, fortrinnsvis 1,8-dihydroksynaftalen-3,6-disulfonsyre.

16. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 6-15, k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom hydrazin og den aktiverende forbindelse er 30-1500:1, fortrinnsvis 50-500:1.

131731

17. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 6-16,
k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrazinkonsentrasjonen er
ca. 15 eller ca. 35 vekt-%.

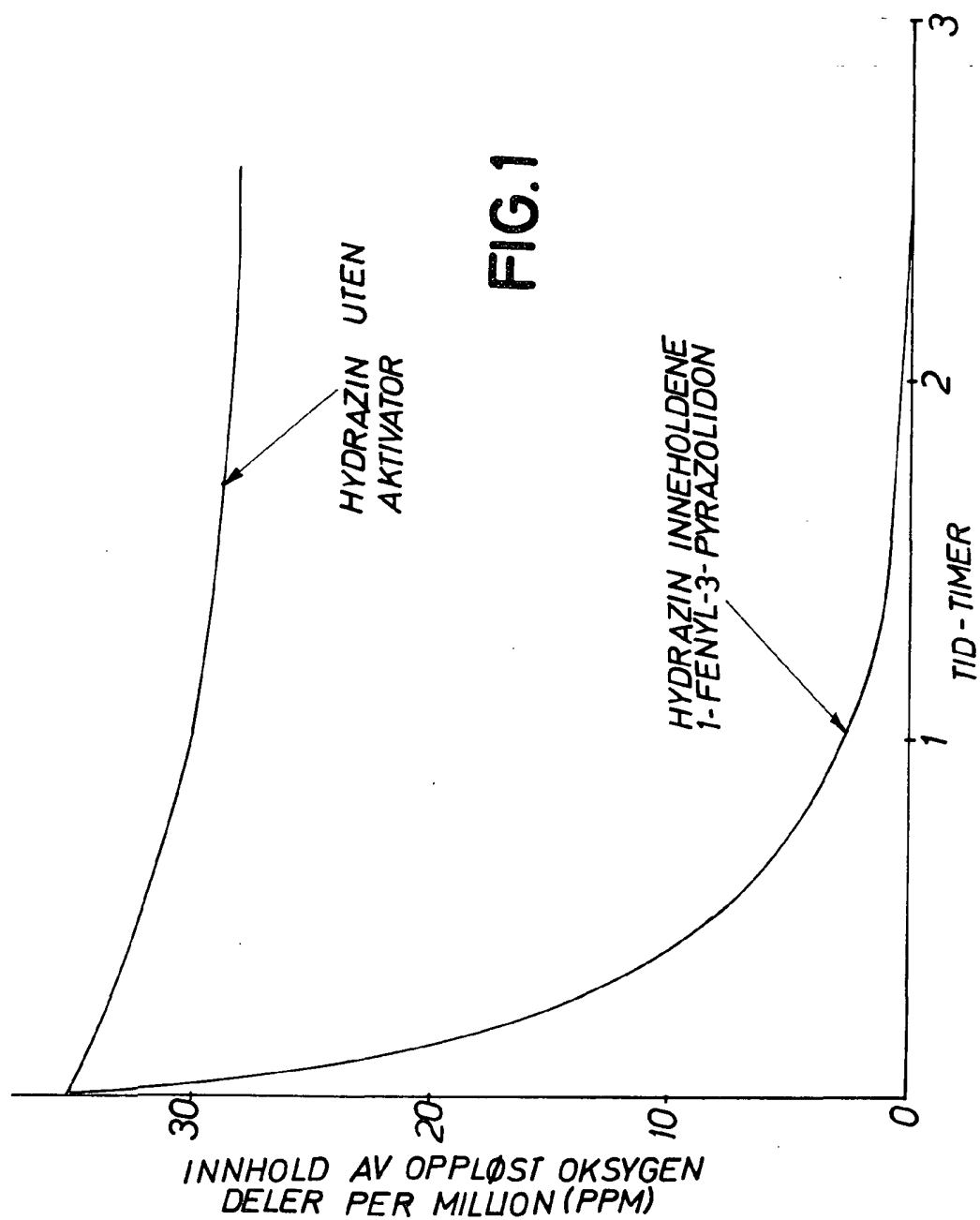
(56) Anførte publikasjoner:

Sveitsisk patent 458013 (48d¹-11/14)

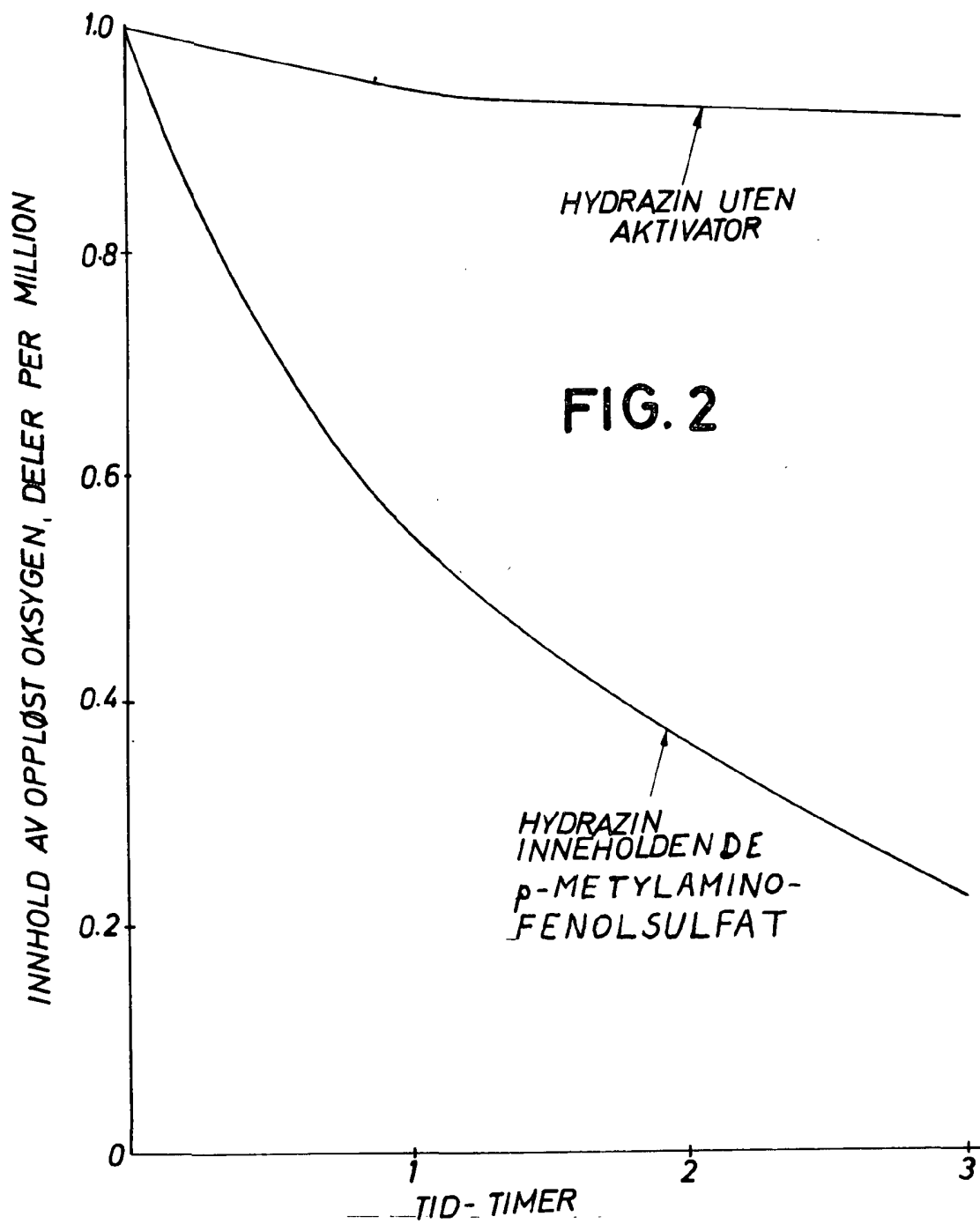
Svensk utl. skrift nr. 319359 (48d¹-11/12)

131731

FIG. 1



131731



131731

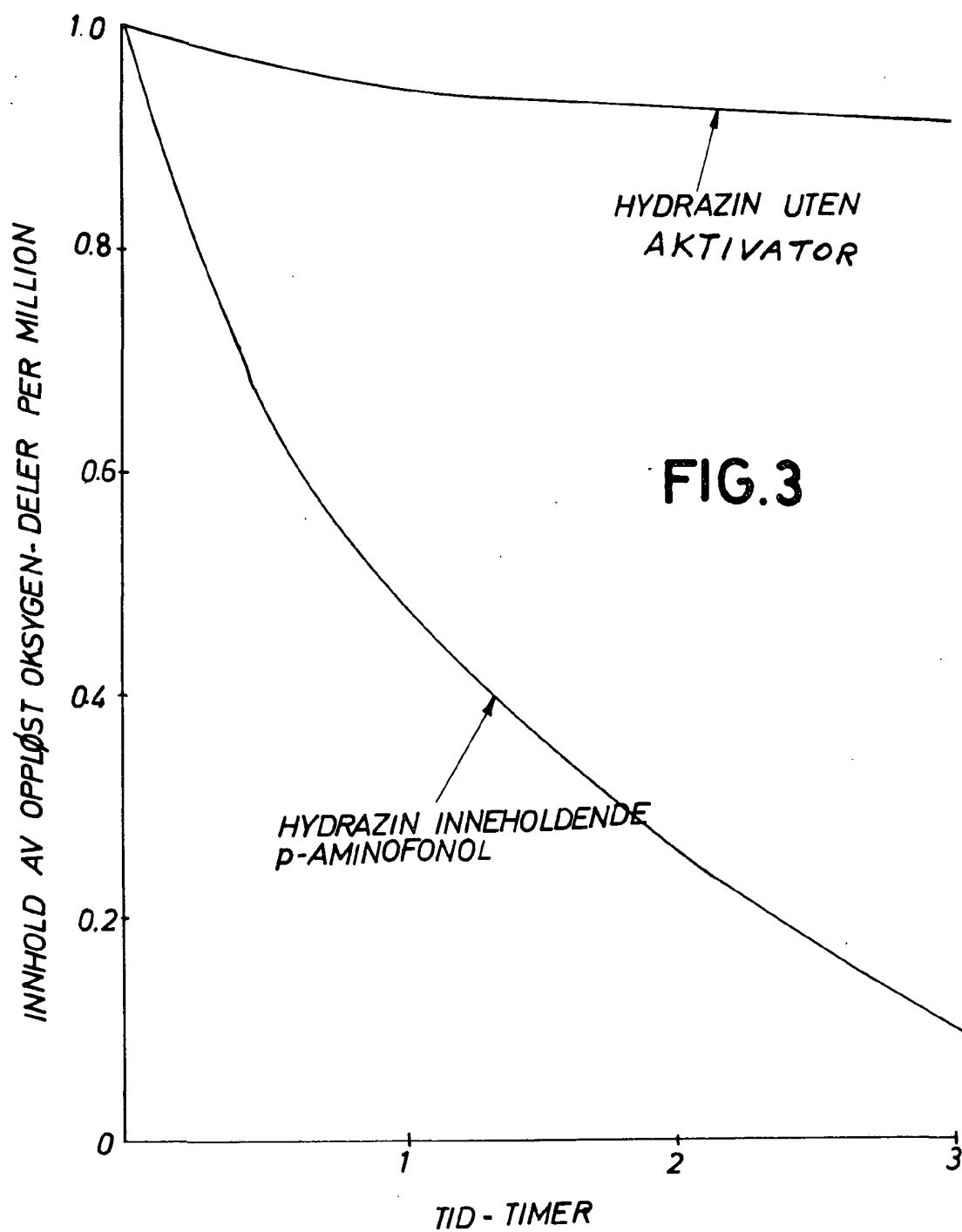


FIG.3

131731

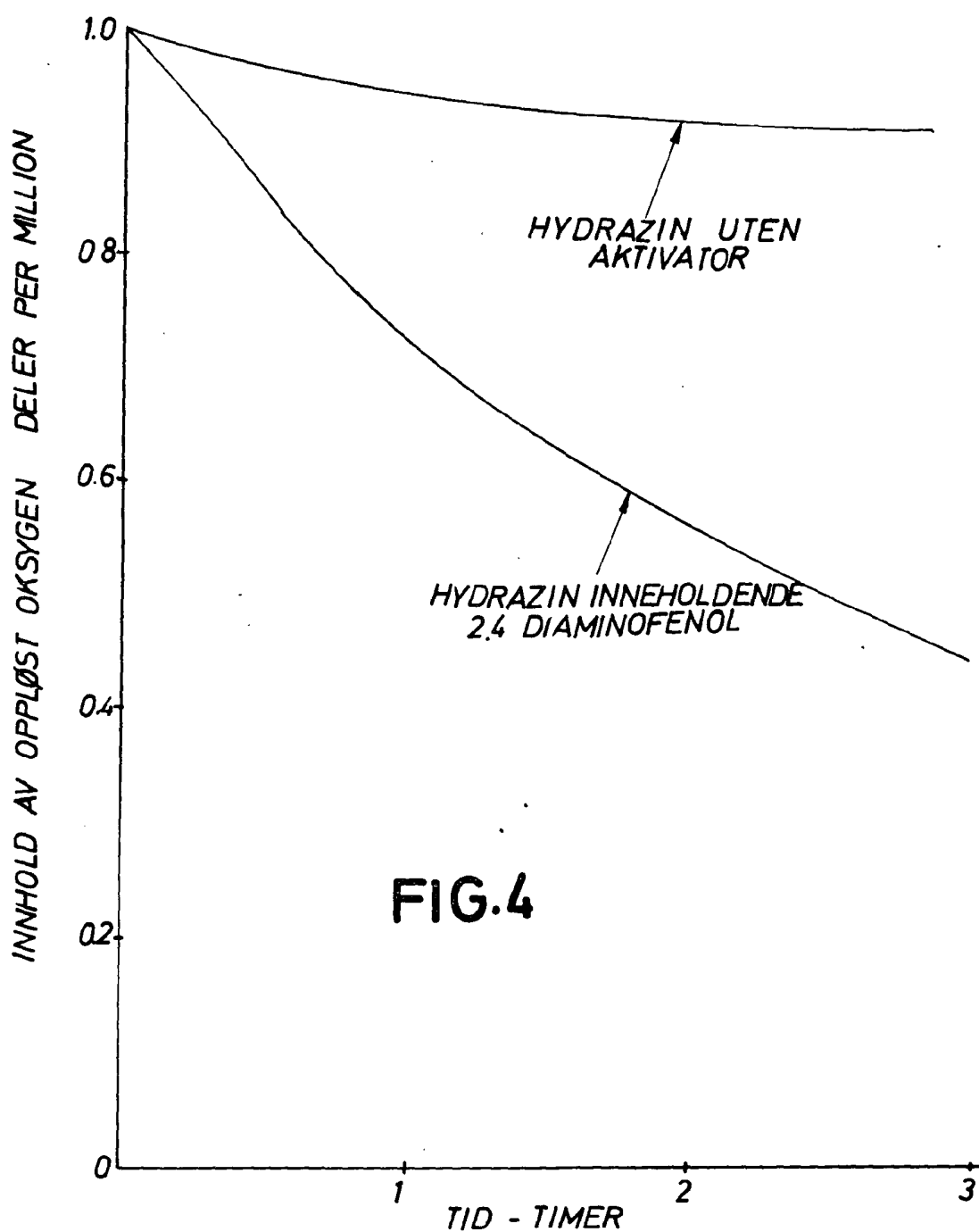
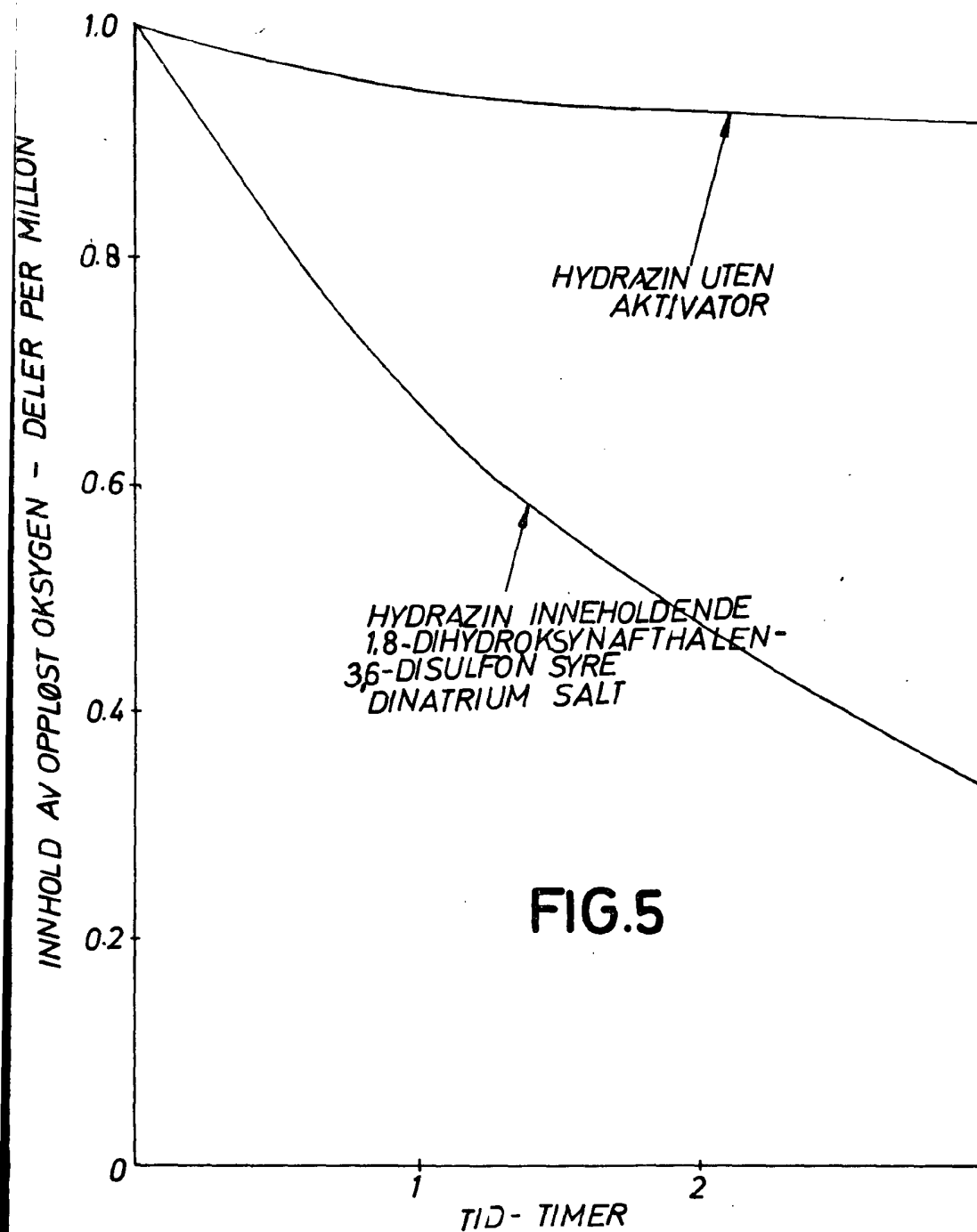


FIG.4

131731



131731

