

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 117333

Int. Cl. C 10 I 1/18 Kl. 46a-81/18

Patentsøknad nr. 166.030 Inngitt 16.XII 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 28.VII 1969

Prioritet begjært fra: 18.XII-65 Tyskland,
nr. F 47.967

Farbwerke Hoechst AG. vormalt Meister Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main), 80, Tyskland.

Oppfinnere: Heinz Müller, Immanuel-Kantstrasse Nr. 43,
Burgkirchen a.d. Alz., Paul Kastner, Immanuel-Kant-
strasse Nr. 21, Burgkirchen a.d. Alz., Engelbert
Krempel, Hoechsterstrasse Nr. 17, Burgkirchen a.d. Alz.,
Adolf May, Hofheim/Ts., Burgkirchen a.d. Alz., Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Oljeoppløselig fyringsolje-korrosjonsbeskyttelsesmiddel.

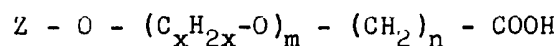
Ved lagring av fyringsoljer, dieseloljer og andre hydrokarboner danner det seg på grunn av temperatursvingninger utsvedningsvann som for en stor del samler seg ved lagringstankens bunn. I denne vanddamp kommer det under rustdannelse til et angrep på metallveggen. Den vandige fase inneholder ved siden av oppløst oksygen og karbondioksyd erfaringsmessig også alkalialter og andre uorganiske ioner, som vesentlig øker aggressiviteten. I de ugunstigste tilfelle kan lagerbeholdere ruste igjennom etter et til to år. Med den økende omstilling fra kull til fyringsolje som husoppvarmning er faren for at utrennende fyringsolje forurensner grunnvannet blitt betydelig større enn tidligere. Analogt er transportsystemet (som rørledninger) truet av slik korrosjon.

117333

Fra U.S. patent nr. 2.935.389, 2.684.292, 2.793.943, 2.944.969, 2.994.596, 3.003.858 og britisk patent nr. 868.990 er det kjent at bestemte amidokarbonsyrer, aminer og deres salter er virksomme som korrosjonsmidler under statiske betingelser i forrådsbeholdere for hydrokarboner. Blandinger av denne type har imidlertid den ulempe at de begunstiger emulgeringen mellom vann- sump og fyringsolje. Det innemulgerte vann gir fyringsoljen et uklart lite tiltalende utseende. Dessuten kan de med vannet innførte salter føre til tilstopping av brennerdysen.

Oppfinnelsens gjenstand er midler som inneholder salter eller ikkestøkiometriske blandinger av

a) syrer med den generelle formel



hvor Z betyr en alkan-, alken eller alkarylrest med minst 4 C-atomer eller en eventuelt alkylsubstituert cykloalkyl- eller aralkylrest med minst 4 C-atomer, x betyr 2 eller 3, og m betyr 0 til 10 og n betyr 1 til 4, og

b) alifatiske, alicykliske, heterocykliske eller aromatiske aminer med minst 4 C-atomer og med en nøytralisasjonsekivalent på 30-400,

idet blandingen av a) og b) foreligger i forholdet 1 : 9 til 9 : 1.

Tilsetningsmengden til innholdet i beholderne kan utgjøre 0,0001 til 0,1%.

Med aminer forstås det ifølge oppfinnelsen primære, sekundære og tertiære alifatiske og cykliske aminer med en nøytralisasjonsekivalent på 30-400. Under de cykliske aminer faller alicykliske og aromatiske forbindelser som kan inneholde det basiske nitrogen i kjernen, på kjernen eller på sidekjeden. Foruten nitrogen kan ringen dessuten inneholde andre heteroatomer, som f.eks. oksygen. De alifatiske aminer inneholder som hydrofob rest mettede og umettede lineære eller forgrenede kjeder, som også kan være avbrutt ved heteroatomer og andre grupperinger.

Blandingene ifølge oppfinnelsen er godt oppløselig i flytende hydrokarboner og viser i anvendelseskonsentrasjonen ingen befordring av emulgeringstendensen mellom vann og olje. De omtalte syrer kan fremstilles av de lett tilgjengelige oksalkylater etter kjente fremgangsmåter (tysk patent nr. 887.497; Williamson-syntese). Rustbeskyttelsesvirkningen ble undersøkt under tilpasning til

praksisbetingelser etter den statiske vanndråpeprøve ifølge Baker og Zisman (ind. Chem. Eng. 41; 137-144 (1949)), resp. etter den amerikanske normforskrift MILL 17353. Som vandig fase tjente en 3%-ig koksaltoppløsning. Herunder ble det i petriskåler av 5 cm diameter og 1,5 cm høyde fylt trekantede prøveblikk med en rund fordypning og oversjiktet med olje. I oljen som skal undersøkes, ble tilsetningsmidlet oppløst med økende konsentrasjon. Etter 15 minutters innvirkningstid ble det i fordypningen med en pipette inndryppet gjennom oljen 1 mm av den 3%-ige koksaltoppløsning. De i siste spalte i følgende tabell angitte tall angir mengden korrosjonsbeskyttelse i gram/m³ fyringsolje, hvor det etter en lagringstid på 2 uker ikke opptrådte noen rustdannelse. Emulgeringstenden- sen ble fastslått ved kraftig rysting av like deler fyringsolje- oppløsninger med destillert vann. De i spalte 4 i følgende tabell oppførte tall angir volum av emulsjonssjiktet i prosent, som er tilstede 1 time etter foretatt rysting.

For å øke aldringsbestandigheten er det vanlig til fyringsolje å sette kjente antioksydanter og tungmetalldeaktivatorer. Dessuten kan det for karakteristikk av fyringsoljen anvendes olje- oppløselige fargestoffer.

Blandingen ifølge oppfinnelsen utøver ingen uheldig virkning på de nevnte tilsetninger og korrosjonsbeskyttelsen for- blir uforandret. Langtidslagerforsøk har vist at blandingen ifølge oppfinnelsen i tillegg forbedrer oljens lagrings- og fargestabilitet.

Fra tabellen fremgår det at blandingen ifølge opp- finnelsen er utmerkede rustbeskyttelsesmidler uten å ha uheldig emulsjonstendens. Fremstillingen av blandingene kan foregå ved enkel sammenrøring av amin og syrekomponent. Det herav resul- terende nye tilsetningsmiddel bevirker ved siden av dets rustbe- skyttelsesvirkning på grunn av dens grenseflateaktivitet dessuten en bedre fordeling i forstøvingsbrennere. Brennerforholdet som sådan influeres ikke uheldig. Langtidslagringsforsøk har vist at fyringsoljens lagrings- og fargestabilitet økes.

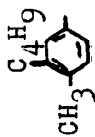
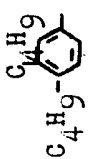
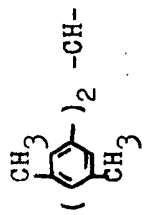
117333

4

Tabell 1.

Nr.	Z-O-(C _x H _{2x} -O) _m -(CH ₂) _n -COOH	Amin		Blandingsforhold	Emulgeringstensdens %	Korrosjonsbeskyttelse g/x m ³
		x	m n			
	Z					
1	C ₁₂ H ₂₅ -	2	3 1	N-metyldodecylamin	60 : 40	120
2	C ₁₂ H ₂₅ -	2	5 1	N-lauryletylendiamin	75 : 25	75
3	C ₁₈ H ₃₅ -	2	5 1	Kokosfettamin	70 : 30	100
4	C ₁₈ H ₃₃ -	2	10 1	3-[-dodecyloksy]-propylamin (1)	80 : 20	80
5	2-etylheksyl-	2	4 2	decylamin	55 : 45	150
6	2-metylpropyl-	3	4 4	cyklooktylamin	90 : 10	150
7	C ₁₂ H ₂₅ -	-	0 3	morfolin	75 : 25	100
8	C ₁₈ H ₃₅ -	2	5 2	$ \begin{array}{c} \text{N-CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N-CH}_2 \\ \quad \\ \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} $	10 : 90	200
9	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{-CH-CH-CH}_2 \\ \quad \diagup \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \end{array} $	3	2 1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{tert. oktylamin CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-C-NH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	60 : 40	150

Tabell 1 forts.

Nr.	Z-O-(C _x H _{2x} -O) _m -(CH ₂) _n -COO	x	m	n	Amin	Blandings- forhold	Emulger- ingsten- dens %	Korrosjons- beskyttelse g/x m ²
	Z							
10	3,5,7-trimetyldecyl	2	5	2	2-aminodecan	55 : 45	2	100
11		2	2	2	talgfettpropylendiamin	40 : 55	1	150
12		3	1	3	N-fenyl-N-etyletanolamin	25 : 75	0	200
13		2	6	4	C ₈ H ₁₇ -O-C ₂ H ₄ -O-(CH ₂) ₃ -NH ₂	70 : 30	1	100
14		2	8	2	C ₁₀ H ₁₉ C - NH - C ₃ H ₆ -NH-C ₂ H ₄ OH	85 : 15	2	150
Sammenligning:					Dodecylamin	65 : 35	40	150
Oleoylsarkosid C ₁₇ H ₃₃ CO-N-CH ₂ COOH CH ₃					N-dodecylpropylendiamin	70 : 30	60	120

117333

117333

Forklaring til den foregående tabell.

Kjedefordeling av de i foregående tabell nevnte aminer:

Navn	Formel	Midlere kjedefordeling av R						
		C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	Oleyl
Kokosfettamin	R - NH ₂	8	9	47	18	8	5	5
Talgfettpropylen- diamin	R-NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂	-	-	-	6	25	24	45

Den overraskende fordel ved de omtalte salter består i at man kommer til godt virksomme rustbeskyttelsesmidler som i anvendelseskonsentrasjonen ikke frembringer skadelige emulgeringstendenser. Derimot avhenger rustbeskyttelsesvirkningen for de kjente salter sterkt av opprinnelsen og de inneholdte stoffer i fyringsoljen. De har ingen utpreget breddevirkning og virker derfor ikke universelt. Ved bestemte fyringsoljekvaliteter viser de en god rusthemming; ved andre igjen svikter de totalt.

I den følgende tabell vises overlegenheten av saltene ifølge oppfinnelsen sammenlignet med de tidligere kjente midler i avhengighet av tre forskjellige fyringsoljekvaliteter.

Tabell 2.

Syre:	Amin	Mengdeforhold Syre	Fyringsolje I E% K g/m ³	Fyringsolje II E% K g/m ³	Fyringsolje III E% K g/m ³
Tabell 1, nr. 2		75	25 0 75	1 120	0 90
Tabell 1, nr. 4		80	20 2 80	1 100	2 200
Tabell 1, nr. 9		60	40 1 150	0 100	1 80
C ₁₇ H ₃₃ CONCH ₃ -CH ₂ COOH		100	- 10 300	1 300	2 1000
C ₁₇ H ₃₃ CONCH ₃ -CH ₂ COOH	Dodecylamin	65	35 40 150	1 300	1 1000
C ₁₇ H ₃₃ CONCH ₃ -CN ₂ COOH	Dodecylpropylen- diamin	70	30 60 120	20 100	80 600
Sammenligning:	50 T-soyaoljeamin				
	25 T. 1,1,3,3-tetra- metylbutylamin		100 10 1000	8 800	3 1000

% E = emulsjonsvolum,

K = grensekonsentrasjon hvor det ved en lagringstid på to uker ikke opptrer korrosjon.

Emulgeringstendens ble undersøkt i fyringsoljene I - III hver gang med en tilsetning på 100 g/m³.

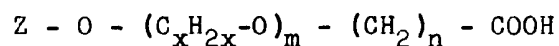
117333

117333

P a t e n t k r a v .

Middel til å hindre korrosjon av lagringsbeholdere og transportledninger for flytende hydrokarboner, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder salter eller ikke-støkiometriske blandinger av

a) syrer med den generelle formel



hvor Z betyr en alkan-, alken- eller alkarylrest med minst 4 C-atomer eller en eventuelt alkylsubstituert cykloalkyl- eller aralkylrest med minst 4 C-atomer, x betyr 2 eller 3, og m betyr 0 til 10 og n betyr 1 til 4, og

b) alifatiske, alicykliske, heterocykliske eller aromatiske aminer med minst 4 C-atomer og med en nøytralisasjonsekvivalent på 30 - 400,

idet blandingene av a) og b) foreligger i forholdet 1 : 9 til 9 : 1.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.089.580 (44-77)