

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 185 932

A bejelentés napja: (22) 81. 06. 29.

(21) 1888/81

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
US:

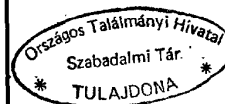
(32)
80. 06. 30.

(31)
(163 975)

A közzététel napja: (41) (42) 1983. 09. 28.

Megjelent: (45) 1988. 04. 29.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 23 F 11/06



Feltaláló(k): (72)

McCULLOUGH John Groome, Hawthore, BARR Kenneth James,
Yonkers, New York, US vegyészek

Szabadalmaz: (73)

Union Carbide Corporation, New York, New York, US

(54) KORROZIÓGÁTLÓ KÉSZÍTMÉNY GÁZOK ALKANOLAMINOS KEZELÉSÉHEZ HASZNÁLT
RENDSZEREKHEZ

(57) KIVONAT

A találmány olyan korróziógátló készítményekre vonatkozik, amelyek alkalmasak korrózív vizes alkanol-amin oldatok fémekre gyakorolt korrózív hatásának gátlására. A készítmények legalább egy + 3 vagy + 5 oxidációs állapotú vanádiumot tartalmazó vanádium-vegyületet és egy olyan szerves vegyületet tartalmaznak, amely a következő vegyületek közül kerül ki: nitrocsoporttal helyettesített aromás savak, nitrocsoporttal helyettesített savak sói és 1,4-naftokinon. A készítmények az utóbbi, szerves vegyületek közül egy vagy több keverékét is tartalmazhatják. Különösen jól használhatók olyan folyamatok végrehajtása során, amikor például földgázból, füstgázból vagy szintézisgázból a savas gázokat vizes alkanol-amin oldattal végzett abszorpcióval távolítják el.

A találmány tárgya korróziógátló készítmény gázok alkanol-aminos kezeléséhez használt rendszerekhez.

Különbő gázokból, így földgázból, füstgázból vagy szintézisgázból a savas gázokat, például a szén-dioxid, kén-hidrogén és a COS gázt általában vizes alkanol-amin oldattal végzett abszorpcióval távolítják el. Rendszerint a savas gázok eltávolítására a gázáramhoz képest ellenáramban vezetett 5–30 súly%-os alkanol-amin oldatot, például vizes mono-etalanol-amin oldatot használnak, és az abszorpciót abszorpciós oszlopban hajtják végre. Maga a folyamat folyamatos és ciklusos, és magasabb hőmérsékleten megfordítható, mert a hőmérséklet emelésével a savas gázok deszorbeálódnak az alkanol-amin oldatból.

Ha a rendszer acél alkatrészeket tartalmaz, fennáll mind az általános, mind a helyi korrózió veszélye. Ez különösen forralók és hőcserélők esetében okoz problémát, ahol az acél forró, protonos állapotú alkanol-amin oldattal kerül érintkezésbe. A hővezető fémfelületek különösen súlyosan károsodnak. Korábbi vizsgálatok kiderítették, hogy bizonyos körülmények között korrozív termékek, így amino-ecetsav, glikolsav, oxálsav és hangyasav keletkeznek. E savak alkanol-amin sói különösen erősen megtámadják a vastartalmú fémeket. Ezenkívül a mono-etalanol-amin karbonát-sója további termékké, így N-(2-hidroxi-etil)-etilén-diaminná alakulhat, ami növeli az amin oldat acéllal szembeni korróziós hatását, különösen magas hőmérsékleten.

A korróziósebesség különböző módszerekkel csökkenthető. Így (1) egy mellékágban elvezethető a korrozív bomlástermékek, (2) növelhető a szerkezeti anyagok korrózióállósága, (3) javítható az eljárás körülményeinek ellenőrzése és kézbe tartása, és (4) korróziógátló anyagok alkalmazhatók. Mind költségek, mind hatékonyság szempontjából az utóbbi lehetőség látszik a legkedvezőbbnek.

Az irodalomban különböző korróziógátló anyagokat ajánlottak savas gázok abszorpciójára használt közegeknek kitett fémek korróziójának gátlására. Így például:

a 4 071 470 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a fémekkel érintkező cirkuláltatott abszorpciós közeg korrodeáló hatásának csökkentésére egy mono-alkanol-amin és kén vagy egy szulfid, oxidálószer és réz vagy réz-só jelenlétében, 21–100 °C körüli hőmérsékleten, mintegy 0,1–20 órán keresztül végrehajtott reagáltatásból származó terméket adnak a közeghez; a reagáltatást addig végzik, amíg a kapott elegy víz hozzáadásakor is stabil marad.

A 4 096 085 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás korróziógátló vizes N-metil-dietanol-amin vagy dietanol-amin oldatra vonatkozik, amely (1) egy amin vegyületet vagy az amin-vegyületek speciális csoportjába tartozó vegyületek elegyét tartalmazza, az oldatra számítva 10–2000 ppm mennyiségben, (2) 0–1000 ppm réz vagy réz-ionok keletkezésére vezető vegyület és (3) 0–1000 ppm kén vagy kénatomot szolgáltató vegyület kíséretében.

A 4 100 099 és a 4 100 100 számú amerikai egye-

sült államokbeli szabadalmi leírások olyan savas gáz kondicionáló oldatokkal foglalkoznak, amelyek 1 súlyrész kvaterner piridinium-sót és körülbelül 0,01–10 súlyrész rövidszénláncú alkilén-poli-amin, egy megfelelő poli-alkilén-poli-amin vagy ezek elegyét tartalmazza, ahol az alkilén egységek 2–3 szénatomosak. A 4 100 100 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás egy kvaterner piridiniumsót és körülbelül 0,001–10 súlyrész tio-vegyületet és kis, de hatásos mennyiségű kobalt-vegyületet tartalmazó kondicionáló oldatra vonatkozik. A tio-vegyület egy vízdoldható tiocianát vagy egy szerves tio-amid és a kobalt egy oldott, kétvegyértékű kobalt-vegyület formájában van jelen.

A 4 141 119 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan korróziógátló készítményt ismertet alkanol-amin oldatok hatásának kitett, vastartalmú fémek vagy ötvözetek védelmére, amely (a) rézion forrásként fém rezet, réz-szulfidot vagy rézsókat, (b) kénatom forrásként kén vagy hidrogén-szulfidot és/vagy COS gázt, és (c) egy oxidálószer tartalmaz, amely oldatban kénatomot és legalább bizonyos mennyiségű poliszulfidot hoz létre.

A felsoroltakon kívül két korróziógátló készítmény szerepel a 3 896 044 és a 3 808 140 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

A 3 896 044 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan korróziógátló kompozíció szerepel, amely vizes alkanol-amin oldatot és egy nitrocsoporttal helyettesített aromás savak és nitrocsoporttal helyettesített savas sók közül kikerülő korróziógátlót tartalmaz, hatásos mennyiségben.

A 3 808 140 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan korróziógátló készítményre vonatkozik, amely vizes alkanol-amin oldatból és egy ötvegyértékű vanádiumot tartalmazó vanádium-vegyület és egy antimon-vegyület hatásos mennyiségéből áll.

A megadott irodalmi helyek egyike sem ismerteti azonban a találmány szerinti színergetikus készítményt, amely egy – a nitrocsoporttal helyettesített aromás savak, nitrocsoporttal helyettesített fenolok vagy ezek sói közé tartozó szerves vegyület vagy 1,4-naftokinon vagy ezek elegye és bizonyos vanádium-vegyületek színergetikus kombinációját tartalmazza, ahol a vanádium + 5 oxidációs állapotban van. A legközelebb eső, 3 808 140 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ötvegyértékű vanádiumot tartalmazó vanádium-vegyületek és antimon-vegyületek kombinációjának korróziógátló sajátosságaival foglalkozik.

Azt találtuk, hogy a savas gázok eltávolítására használt vizes alkanol-amin oldatok korrodeáló hatásának kitett fémfelületek korróziója, különösen, ha a savas gázoknak legalább egy része hidrogén-szulfid, sikerrel gátolható olyan korróziógátló készítménnyel, amely bizonyos vanádium-vegyületek, ahol a vanádium + 5 oxidációs állapotban van, és egy – a nitrocsoporttal helyettesített aromás savak vagy nitrocsoporttal helyettesített fenolok és ezek sói közé tartozó – aromás vegyület vagy 1,4-

-naftokinon, vagy ezek szinergetikus kombinációjának hatásos mennyiségét tartalmazza.

A szerves vegyület előnyösen a következő vegyületek közül kerül ki: p-nitro-benzoészav, m-nitro-benzoészav, 3,5-dinitro-benzoészav, p-nitro-fenol, m-nitro-fenol, m-nitro-benzolszulfonsav, 1,4-naftokinon és ezek elegyei. A vanádium-vegyület és a szerves vegyület hatásos mennyisége a kombináció alkalmazása esetén egyaránt lényegesen alacsonyabb, mint akkor, ha külön-külön alkalmazzuk ezeket a vegyületeket. További kedvező hatásokat kapunk, ha a megadott vegyületek kombinációját nagyobb koncentrációban használjuk. Az itt leírt korróziógátló készítmények különösen hatásosak, ha vizes mono-etanol-amin oldatot használunk hidrogén-szulfid és szén-dioxid eltávolítására földgázból.

Azt találtuk, hogy annak ellenére, hogy sem a vanádium-vegyületek, sem a megadott szerves vegyületek nem nyújtanak védelmet egy bizonyos, hatásos mennyiség alatti koncentrációban, ha külön-külön kerülnek felhasználásra, e vegyületek kombinációja meglepő módon e külön-külön hatásos mennyiség alatti koncentrációban is megfelelő védettséget ad.

A találmány szerinti készítményekben a vanádium-vegyületek megválasztása nem kritikus, mert az előnyösen +5 oxidációs állapotban lévő vanádium biztosítja a szokatlanul jelentős mértékű védelmet a szerves vegyületek társaságában. Így például vanádium-vegyületként használhatók a következő vegyületek: V_2O_5 , $NaVO_3$, KVO_3 , NH_4VO_3 , $VOCl_3$.

A találmány szerinti készítményekben a vanádium-vegyületekkel kombinálva alkalmazott szerves vegyületek lehetnek nitrocsoporthal helyettesített aromás savak, nitrocsoporthal helyettesített fenolok, ezek sói, 1,4-naftokinon vagy ezek elegyei. Előnyösek a következők: p-nitro-benzoészav, m-nitro-benzoészav, 3,5-dinitro-benzoészav, p-nitro-fenol, m-nitro-fenol, m-nitro-benzolszulfonsav, 1,4-naftokinon és ezek elegyei.

Egy adott készítmény esetében a gátló anyag koncentrációjának hatása általában monoton, azaz a gátló anyag nem nyújt korrózió elleni védettséget egy minimális koncentráció alatt, míg e koncentráció felett mindig véd a korrózió ellen. Ezt a kritikus koncentrációt minimális hatásos koncentrációnak (a következőkben m.h.k.) nevezzük. Egy adott korróziógátló anyag m.h.k. értékét egyszerűen úgy határozzuk meg, hogy az anyagot különböző koncentrációkban alkalmazva meghatározzuk azt a minimális koncentrációt, amely a korrózió elleni védelem biztosításához szükséges. Azt találtuk, hogy a vanádium-vegyületek és szerves vegyületek találmány szerinti kombinációja az egyes komponensek m.h.k. értéke alatti koncentrációban meglepően jobb korrózió elleni védelmet biztosít, mint az egyes komponensek külön-külön, ugyanabban a koncentrációban. További eredmény, hogy ha a vanádium-vegyülete(ke)t és szerves vegyülete(ke)t külön-külön meghatározott minimális hatásos mennyiségük feletti koncentrációban alkalmazzuk, a találmány szerinti készítmények további előnyökkel is rendelkeznek.

A vanádium-vegyületek és a szerves vegyületek

koncentrációja körülbelül 0,01 mmól és 50 mmól között változhat. Az egy megadott vanádium-vegyület és szerves vegyület szinergetikus kombinációját általában olyan mennyiségben használjuk, hogy a vanádium-vegyület mintegy 0,01–1 mmól, a szerves vegyület mintegy 0,1–10 mmól mennyiségben legyen jelen, és előnyösen olyan mennyiségben, amely már biztosítja a kívánt korróziógátló hatást, ugyanakkor pedig mind a szerves vegyületet, mind a vanádium-vegyületet külön-külön hatásos koncentrációjuk alatti koncentrációban tartalmazza.

A találmány szerinti korróziógátló készítményekkel hatásosan csökkenthető a hidroxil-alkilrészben 2–4 szénatomos mono- és poli-alkanol-aminok korrodeáló hatása. Az ilyen alkanol-aminok jellegzetes képviselői a mono-etanol-amin, a di-etanol-amin és a mono-izopropanol-amin.

A találmány szerinti korróziógátló készítményeket mono-etanol-amin/víz/szén-dioxid/hidrogén-szulfid rendszerekben vizsgáltuk, mert míg a vizes mono-etanol-amin oldatok nem korrozívak a vas-tartalmú fémekkel szemben, meglehetősen korrózióvá válnak lágy acélokkal szemben, ha szén-dioxiddal és/vagy hidrogén-szulfiddal vannak telítve. Feltehetően elektrokémiai korrózióról van szó, ahol az anódos reakció olyan termékeket eredményez, mint vas-hidroxid, vas-karbonát, vas-szulfid és bizonyos komplexek.

Ha az alkanol-amin-oldat hidrogén-szulfid gázt tartalmaz, feltehetően számos kén keletkezéséhez vezető, komplex reakció zajlik le, és a kén az oldatban legalább részben polyszulfid formájában van jelen. Az alkanol-amin oldatokban jelenlévő kén szintén passzíváló hatást fejthet ki.

Egy adott korróziógátló anyag hatásosságát úgy vizsgáltuk, hogy mértük az inhibírt tartalmazó alkanol-amin oldat relatív korrodeáló sebességét, és mértük az acél potenciálját a kísérlet végén, hogy megállapítsuk, hogy az acél passzív vagy aktív volt. Egy adott alkanol-amin oldat esetében a reaktív korrodeáló sebesség az inhibírt tartalmazó alkanol-amin oldat és az inhibírt nem tartalmazó alkanol-amin oldat által kiváltott korrózió sebességének hányadosa. A korrózió sebességét minden esetben úgy számítjuk ki, hogy meghatározzuk a fém minta súlyvesztését egy adott idő elteltével. Ha a relatív korróziós sebesség nagyobb, mint $0,5 \pm 0,1$, úgy tekintjük, hogy az inhibitor nem fejtett ki gátló hatást. Az acél potenciálját minden kísérlet végén mértük. Ha a potenciál 20°C -on pozitívabb, mint -500 mV , az acélt passzívnak tekintjük, ami azt jelenti, hogy az inhibitor védő hatást fejtett ki.

A hővezetési korróziós vizsgálatokat a következőképpen hajtottuk végre: Hidegen hengerelt lágyacélból készült, 8,89 cm átmérőjű és 8 mm vastagságú kör alakú kupont megtisztítottunk és lemértünk. A kupont ezután egy bór-szilikát üvegből készült korróziós cellába helyeztük úgy, hogy a cella alját ez a lap képezte. A korróziós cellát megtöltöttük 30 súly%-os, szén-dioxiddal telített mono-etanol-amin oldattal. A maradék levegőt szén-dioxiddal kihajtottuk a cellából. Az acélkupont a levegő hatására kialakult felületi passzív film elektrokémiai redukció útján történő eltávolí-

tásával aktiváltuk. Olyan esetben, ahol passzív acélkuponra van szükség, ezt a lépést el is hagyhatjuk. A korróziós cellába ezután a levegő kizárása mellett 30 súly%-os, hidrogén-szulfiddal telített mono-etanol-amin oldatot vezetünk. E minta térfogata körülbelül 25 térfogat% a kezdetben alkalmazott, szén-dioxiddal telített mono-etanol-amin oldatra számítva. (A hidrogén-szulfiddal telített mono-etanol-amin oldatot gondosan tisztított hidrogén-szulfidból készítettük, hogy kén, amely inhibítorként hathatna, biztosan ne legyen jelen.) Ezzel a módszerrel aktív acélt hoztunk létre 20 súly% hidrogén-szulfid és 80 súly% szén-dioxid elegyével telített 30 súly%-os mono-etanol-amin oldattal, levegő kizárása mellett, nehogy a hidrogén-szulfid kénre oxidálódjon. Ekkor az edény átöblítésére használt gázt szén-dioxidról 20 térfogat% hidrogén-szulfidra és 80 térfogat% szén-dioxidra tartalmazó gázelegyre cseréltük. Ezzel a korróziós cella készen áll arra, hogy a hideg aktív acél korróziójának gátlását figyeljük, vagy hogy anaerob módon bejuttassuk az inhibitor, és a cellát a kuponon keresztül a visszafolytatás hőmérsékletére melegítsük. Egy másik lehetőség, hogy a forró acélon tapasztalt gátló hatást úgy vizsgáljuk, hogy a cellát még a vizsgálni kívánt inhibitor bevezetése előtt a visszafolytatás hőmérsékletére melegítjük. A periódus végén a hidrogén-szulfid és szén-dioxid öblítő gázelegyet szén-dioxiddra cseréljük, majd a cellát hagyjuk lehűlni. Ezután ismét megmérjük az acélkupon potenciálját. A kupon megtisztítása után kiszámítjuk a korróziós sebességet.

A fenti eljárást alkalmaztuk a következő, a találmány szerinti készítmények alkalmazásának szemléltetésére szolgáló példákban. Összehasonlító példákat is megadunk. Azt, hogy egy adott koncentráció esetén nem tapasztaltunk gátló hatást, az I és II táblázatban úgy jelöljük, hogy az inhibitor koncentrációját zárójelbe tesszük.

1-24. példák

Ezekben a példákban a találmány szerinti korróziógátló készítményeket vizsgáljuk. Az 1-24. példák mindegyikében a korábban ismertetett módon, a forró aktív acélon, hidrogén-szulfid és szén-dioxid gázelegy alatt, 24 órán keresztül vizsgáltuk a korróziógátló hatást. A példákban a vanádiumot a szerves inhibitor hozzáadása előtt adagoltuk.

A nem-gátló mono-etanol-amin/víz/szén-dioxid/hidrogén-szulfid oldatok korróziós sebességét határoztuk meg elsőként, huszonnégy acélkuponon végezve a kísérletet, korróziós inhibitor hozzáadása nélkül. Mindegyik kupon súlyvesztése $0,2286 \pm 0,0356$ mm/év korróziós sebességnek felelt meg egy napi kísérlet után, és $0,1041 \pm 0,0254$ mm/év sebességnek nyolcnapos teszt után. Ezeket a korróziós sebességeket használtuk az I. és II. táblázatokban megadott korróziós sebességek kiszámításához. Ezek a korróziós sebességek azt mutatják, hogy a járulékos inhibitorok jelenlétét sikerült kizárni.

Az 1-47. példákban használt vanádium-vegyület vagy V_2O_5 vagy $NaVO_3$ volt.

Az I. táblázatban olyan kísérletek adatait foglaltuk össze, amelyek során a találmány szerinti korróziógátló készítményeket olyan koncentrációban

alkalmaztuk, amikor külön-külön egyik komponens sem adott volna védettséget. Az 1-7. példák igazolják, hogy a találmány szerinti készítményekkel elérhető korrózió elleni védelem lényegesen felülmúlja az egyes komponensek által nyújtott védelmet. Az 1-3. példák azt mutatják, hogy a vanádium (V) m.h.k. értéke 0,2 és 0,3 mmól között van, ha ezt forró aktív acélon önmagában használjuk. A 4-6. példák tanúsága szerint a p-nitro-benzoosav m.h.k. értéke forró aktív acélon körülbelül 0 és 20 mmól között van. A 7. példa a 0,1 mmól vanádiumot és 1,0 mmól p-nitro-benzoosavat tartalmazó kompozíció többelhatását mutatja forró aktív acélon. Hasonló eredményeket tapasztaltunk a 8-24. példákban, ahol a vanádiumot m-nitro-fenollal, m-nitro-benzolszulfonsavval, 1,4-naftokinonnal, p-nitro-fenollal, m-nitro-benzoosavval és 3,5-dinitro-benzoosavval kombináltuk.

I. táblázat

A példa száma	Relatív korróziós sebesség	Az acél potenciálja (10)	Vanádium koncentráció (mM)	A szerves vegyület koncentrációja (mM)	Szerves vegyület
1	0,35	-(9)	0,3	-	-
2	1,04	A	0,2	-	-
3	1,19	A	0,1	-	-
4	0,42	P		20	PNBA (2)
5	3,12	A		(10)	PNBA
6	1,58	A		(4)	PNBA
7	0,42	P	0,1	1,0	PNBA
8	1,65	A		(20)	MNP (3)
9	1,54	A		(4)	MNP
10	0,54	P	0,1	10	
11	6,96	A		(20)	MNBS (4)
12	0,42	P	0,1	10	MNBS
13	0,38	P		20	4NQ (5)
14	0,42	P		10	4NQ
15	1,38	A		(4)	4NQ
16	0,42	P	0,1	2	4NQ
17	0,38	P		4	NP (6)
18	0,38	P		2	NP
19	2,19	A		(1)	NP
20	0,46	P	0,1	0,4	NP
21	0,31	P		20	MNBA (7)
22	5,88	A		(10)	MNBA
23	0,96	A		(4)	MNBA
24	0,50	P	0,1	4	MNBA
25	0,42	P		20	DNBA (8)
26	0,46	P		10	DNBA
27	0,38	P		4	DNBA
28	1,12	A		(2)	DNBA
29	0,46	A		(1)	DNBA
30	0,77	A		(0,4)	DNBA
31	0,38	P	0,1	1	DNBA

(1) A zárójelbe tett számok azt jelentik, hogy az inhibitor az adott koncentrációban nem ad védettséget.

(2) p-nitro-benzoosav

(3) m-nitro-fenol

(4) m-nitro-benzolszulfonsav

(5) 1,4-naftakinon

(6) p-nitro-fenol

(7) m-nitro-benzoosav

(8) 3,5-dinitro-benzoosav

(9) A fém potenciálját nem mértük

(10) A = aktív, P = passzív.

32-47. példák

Szabadalmi igénypontok

Ezekben a példákban a vanádium és a p-nitro-benzoészav gátló hatását vizsgáltuk a korábbiakban ismertetett általános eljárással, azzal a különbséggel, hogy a kísérletet 8 napon keresztül, azaz 192 óráig folytattuk.

A II. táblázat adatai jól szemléltetik a vanádium és p-nitro-benzoészav kombinációjával elért védőhatást. Ezenkívül a II. táblázat azt mutatja, hogy az egyes komponensek külön-külön még akkor sem adnak védettséget, ha a készítményben használt koncentrációjukat meghaladó koncentrációban alkalmazzuk őket.

A II. táblázatban megadott eredmények azt mutatják, hogy a vanádium és p-nitro-benzoészav kombinációja jó védelmet biztosít, ha a vanádium koncentrációja körülbelül 0,02 mmól és 0,25 mmól között van, és a p-nitro-benzoészav koncentrációja körülbelül 0,6–8,0 mmól.

II. táblázat

iA példa száma	Relatív korróziós sebesség	Az acél potenciálja	Vanádium (V) (mM)	p-nitro-benzoészav (nM)
32	0,17	P	1,0	–
33	0,17	P	0,5	–
34	1,06	A	(0,2)	–
35	0,68	A	(0,1)	–
36	0,20	P	–	20
37	0,18	P	–	10
38	1,64	A	–	(5)
39	2,11	A	–	(2)
40	0,23	P	0,1	5
41	0,20	P	0,02	5
42	0,12	P	0,05	2
43	0,16	P	0,1	1
44	0,06	P	0,02	1
45(1)	0,95	A	(0,05)	(0,5)
46(1)	0,88	A	(0,1)	(0,2)
47(1)	0,86	A	0,02)	0,2

(1) A 45–47. példák azt mutatják, hogy az inhibítorból a minimális gátló mennyiséget kell alkalmazni.

1. Vizes alkanol-amin alapú oldatok savas gázok abszorpció útján való eltávolítására, *azzal jellemezve*, hogy a vizes alkanol-amin oldat korróziós inhibitorként 0,01–1 mmól mennyiségű legalább egy, + 5 oxidációs állapotú vanádium vegyület és egy 0,1–10 mmól mennyiségű nitrocsoporthal szubsztituált aromás sav vagy fenol, vagy ezek sói közé tartozó – szerves vegyület vagy 1,4-naftokinon, illetve ezek elegyének keverékét tartalmazza.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a szerves vegyület p-nitro-benzoészav, m-nitro-benzoészav, 3,5-dinitro-benzoészav, p-nitro-fenol, m-nitro-fenol, m-nitro-benzolszulfonsav, 1,4-naftokinon vagy ezek elegye.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy vanádium-vegyületként a következő vegyületeket vagy ezek keverékét tartalmazza: V_2O_5 , $NaVO_3$, Na_3VO_4 , KVO_3 , NH_4VO_3 , $VOCl_3$.

4. A 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy szerves vegyületként p-nitro-benzoészavat tartalmaz.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a szerves vegyületet és a vanádium-vegyületet egyaránt külön-külön mért minimális hatásos koncentrációja alatti mennyiségben tartalmazza.

6. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy 0,02–0,25 mmól + 5 oxidációs állapotú vanádium-vegyületet és 0,6–8,0 mmól p-nitro-benzoészavat tartalmaz.

Ábra nélkül