



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

242870

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 23 F 11/10

/22/ Přihlášeno 29 06 81

/21/ PV 4945-81

/32/ /31//33/ Právo přednosti od 30 06 80
/163 975/ Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 03 88

(72) Autor vynálezu

MCCULLOUGH JOHN GROOME, HAWTHORNE; BARR KENNETH JAMES, YONKERS, N.Y.

(73) Majitel patentu

/Sp. st. a./

UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK N.Y. /Sp. st. a./

(54) Inhibitor koroze kovových povrchů

Řešení se týká inhibitoru koroze kovových povrchů v korozivním vodném roztoku alkanolaminu, vyznačující se tím, že sestává z 6,01 mM až 0,1 mM alespoň jedné sloučeniny vanadu, v níž vanad má vaznost +4 nebo +5 ve vodném roztoku alkanolu a z 0,1 mM až 10 mM organické sloučeniny, která se volí ze skupiny aromatických kyselin, substituovaných nitroskupinou, 1,4-naftochinonu a směsi těchto sloučenin.

Vynález se týká inhibitoru koroze kovových povrchů.

Plyny, například zemní plyn, svítiplyn a další syntetické plyny, se čistí vodným roztokem alkanolaminů, v nichž dochází k absorpci kyselých plynů, například kysličníku uhlíčitého, sirovodíku a COS z proudu plynu. Obvykle se k tomuto účelu užívá roztoku alkanolaminu, například monoethanolaminu o koncentraci 5 až 30 hmotnostních %, proud tohoto roztoku se pohybuje v protiproudu vzhledem k proudu plynu v absorpčním sloupci, čímž se odstraní kyselé plyny. Tento způsob je kontinuální a cyklácký a je možno zvýšenou teplotou opět dosáhnout uvolnění kyselých plynů z roztoku alkanolaminu.

V případě, že se při provádění tohoto postupu užívá ocelových částí, dochází k jejich korozi. Zvláštní problém působí tato koroze v těch místech zařízení, kde se užívá vysoké teploty, například ve výměnících tepla, kde je ocel podrobena působení horkého roztoku alkanolaminu. Zvláště zranitelný je povrch, který se účastní výměny tepla. Pokusy ukázaly, že za některých podmínek se tvoří vysoce korozivní produkty, například kyselina aminooctová, glykolová, šťavelová a mravenčí. Alkanolaminové soli těchto kyselin zvyšují možnost koroze u kovových součástí, které obsahují železo. Mimoto je možno převést uhličitán monoethanolaminu na další produkty, například N-/2-hydroxyethyl-/ethylendiamin, který zvyšuje korozivnost roztoku aminu vzhledem k oceli, a to zejména při výměně tepla.

Je řada dalších možností ke snížení rychlosti koroze, a to například

1. odvádět postranním proudem korozivní degradační produkty,
2. použití materiálu, který je odolnější proti korozi,
3. přesněji řídit podmínky při provádění tohoto způsobu a
4. použití inhibitorů koroze.

Z ekonomického hlediska a z hlediska účinnosti je nejvýhodnější čtvrtá možnost.

Byla navrhována řada inhibitorů koroze pro postupy, v nichž se kovy dostávají do styku s prostředím, které pohlcuje kyselé plyny.

Například v US patentu č. 4 071 470 se popisuje absorpční prostředí pro inhibici koroze kovů, které se vytváří tím, že se do prostředí přidá produkt, který je odvozený z reakce monoalkanolaminu se sírou nebo sulfidem a oxidačním produktem a současně mědi nebo soli mědi, jejím sulfidem nebo oxidem při teplotě 21 až 100 °C po dobu 0,1 až 20 hodin nebo tak dlouho, až výsledná směs je stálá po ředění vodou.

V US patentu č. 4 096 085 se popisuje inhibice koroze ve vodném roztoku N-methyldiethanolaminu nebo diethanolaminu, který se užívá k pohlcení kyselých plynů, přičemž při tomto postupu se užívá

1. aminu nebo směsí aminu, která se volí ze zvláštní skupiny aminu a sloučenina se užívá v množství 10 až 2 000 ppm, vztaženo na hmotnost použitého roztoku a
2. měď nebo sloučenina, která poskytuje ionty mědi v množství 0 až 1 000 ppm a
3. síra nebo sloučenina, poskytující atomy síry v množství 0 až 1 000 ppm.

V US patentu č. 4 100 099 a 4 100 100 se popisují roztoky ke zpracování kyselých plynů. První z těchto patentů se týká roztoku, který obsahuje směs jednoho hmotnostního dílu kvarterní pyridinové soli a 0,01 až 10 dílů nižšího alkylenpolyaminu, odpovídajícího polyalkylenpolyaminu nebo směsi těchto sloučenin, v nichž alkylenová jednotka obsahuje 2 až 3 atomy uhlíku.

Ve druhém z těchto patentů se popisuje roztok, který obsahuje kvarterní pyridiniovou sůl a 0,001 až 10 dílů thiosloučeniny, a to zejména ve vodě rozpustného thiokyanátu nebo organického thioamidu a mimoto malé, avšak účinné množství kobaltu, který je přítomen jako rozpustná dvojjadná sloučenina kobaltu.

V US patentu č. 4 143 119 se popisuje inhibitor koroze pro kovy s obsahem železa a jejich slitiny při použití roztoků alkanolaminů, přičemž inhibitor sestává v podstatě

a/ ze zdroje iontů mědi, které se získávají z kovové mědi, sirníku mědi nebo jiných solí s obsahem mědi,

b/ zdroje atomů síry, a to síry jako takové, sirovodíku a/nebo COS a

c/ oxidačního činidla, jehož působením vzniká v roztoku síry atom síry a alespoň malé množství polysulfidu.

Mimoto byly ještě dva inhibitory koroze popsány v US patentech č. 3 896 044, a 3 808 140.

V prvním z těchto patentů se popisuje roztok s obsahem inhibitoru, který sestává v podstatě z vodného roztoku alkanolaminu a z inhibičního množství inhibitoru koroze, který se volí z aromatických kyselin, substituovaných nitroskupin a jejich solí.

Ve druhém z těchto patentů se popisuje roztok, který sestává z vodného roztoku alkanolaminu a inhibičního množství sloučeniny vanadia v pětivazné formě a ze sloučeniny antimonu.

Ani v jednom ze svrchu uvedených patentů se nepopisuje synergní účinek kombinace, která bude dále popsána při provádění způsobu podle vynálezu, to jest společný účinek organické sloučeniny ze skupiny aromatických kyselin, substituovaných nitroskupinami a jejich solí, 1,4-naftofenolu, směsí těchto látek a některých sloučenin vanadu, a to ve čtyřvazném nebo pětivazném vztahu. Ve svrchu uvedeném patentu se uvádí pouze pětivazný stav vanadu a ještě pouze ve spojení se sloučeninami antimonu.

Nyní bylo zjištěno, že je možno zabránit korozi kovových povrchů při použití vodných roztoků alkanolaminu při odstraňování kyselých plynů, zvláště v případě, že alespoň část těchto plynů tvoří sirovodík. Podstata vynálezu spočívá v tom, že inhibitor koroze kovových povrchů v korozivním vodném roztoku alkanolaminu sestává z 0,01 mM až 1 mM alespoň jedné sloučeniny vanadu, v níž vanad má vaznost +4 nebo +5 ve vodném roztoku alkanolu a z 0,1 mM až 10 mM organické sloučeniny, která se volí ze skupiny aromatických kyselin, substituovaných nitroskupinou, 1,4-naftochinonu a směsí těchto sloučenin. Organická sloučenina se s výhodou volí ze skupiny kyselina p-nitrobenzoová, kyselina m-nitrobenzoová, kyselina 3,5-dinitrobenzoová, p-nitrofenol, m-nitrofenol, kyselina n-nitrobenzensulfonová, 1,4-naftochinon a směsí těchto látek.

Inhibiční množství sloučeniny vanadu a použité organické sloučeniny je vždy vyšší než množství sloučeniny vanadu nebo organické sloučeniny v případě, že se tyto látky užívají k zábráně koroze jednotlivě, přestože je možno dosáhnout ještě dalších výhod, použijí-li se tyto látky ve vyšším množství. Tyto inhibitory koroze jsou zvláště vhodné pro použití současně s vodným roztokem monoethanolaminu, jehož se užívá pro odstranění sirovodíku a kyslíčnicku uhličitého z přírodních plynů.

Bylo zjištěno, že přestože sloučeniny vanadu a organické sloučeniny jednotlivě neposkytují ochranu proti korozi v dostatečné míře, směs těchto látek neočekávaně poskytuje ochranu proti korozi ve velmi nízké koncentraci.

Při provádění způsobu podle vynálezu je možno užít různých sloučenin vanadu, pokud se v nich tento prvek nachází ve čtyřvazné nebo pětivazné formě, s výhodou pětivazné formě.

Je tedy například možno užít V_2O_5 , $NaVO_3$, Na_3VO_4 , KVO_3 , NH_4CO_3 , $VOCl_3$, $VOSO_4$, VO_2 , $VOCl_2$, a směsí těchto látek.

Organické sloučeniny, užívané jako inhibitory koroze spolu se svrchu uvedenými sloučeninami vanadu se volí ze skupiny aromatických kyselin, substituovaných nitroskupinami, solí těchto kyselin a 1,4-naftochinonu, s výhodou se užíje kyseliny p-nitrobenzoové, kyseliny m-nitrobenzoové, kyseliny 3,5-dinitrobenzoové, p-nitrofenolu, m-nitrofenolu, kyseliny m-nitrobenzensulfonové, 1,4-naftochinonu a směsí těchto sloučenin.

Při použití jednotlivé látky jako inhibitoru koroze obvykle dochází k tomu, že inhibitor je zcela neúčinný pod určitou minimální koncentrací, kdežto nad touto koncentrací, kdežto nad touto koncentrací vždy chrání proti korozi. Tato kritická koncentrace se obvykle uvádí jako minimální účinná koncentrace pro inhibitor. Tuto koncentraci je možno v případě jednotlivé látky jednoduchým způsobem zjistit při zkoumání vlivů různých koncentrací inhibitoru na ochranu proti korozi. Bylo prokázáno, že při použití směsi sloučenin vanadu a organických sloučenin při provádění způsobu podle vynálezu je možno dosáhnout ochrany proti korozi i pod minimální účinnou koncentrací obou jednotlivých látek a to v dokonalejší formě, než při použití účinné koncentrace jednotlivých látek. Mimoto se při použití směsi sloučenin vanadu a organických sloučenin dosahuje zejména při použití vyšší než minimální účinné koncentrace dalších výhod.

Koncentrace sloučenin vanadu a organických sloučenin se může pohybovat v rozmezí množství 0,01 až 1 mM v případě sloučeniny vanadu a 0,1 až 10 mM v případě organické sloučeniny, s výhodou má být koncentrace taková, že v případě sloučeniny vanadu i v případě organické sloučeniny je vyšší než minimální účinná koncentrace těchto jednotlivých látek.

Uvedená směs je určena zejména pro přidávání do roztoků monoalkanolaminu a polyalkanolaminů o 2 až 4 atomech uhlíku v hydroxyalkylové skupině. Typickými sloučeninami této skupiny jsou monoethanolamin, diethanolamin a monoisopropanolamin.

Inhibitory koroze, získané svrchu uvedeným způsobem byly podrobeny zkouškám v roztocích s obsahem monoethanolaminu, vody, kyslíčnicku uhličitého a sirovodíku, protože vodné roztoky monoethanolaminu jsou korozivní vzhledem ke kovům s obsahem železa až po nasycení kyslíčkem uhličitým a/nebo sirovodíkem. Jde pravděpodobně o elektrochemickou korozi, které se účastní reakce anodového typu za vzniku hydroxidu, uhličitanu sírníku železa a dalších komplexů.

V případě, že je v roztoku alkanolaminu sirovodík, dochází pravděpodobně k řadě komplexních reakcí, při nichž vzniká síra, která v těchto roztocích je alespoň zčásti přítomna ve formě polysulfidu. Síra, která se vytváří v roztoku alkanolaminu, může mít rovněž pasivační účinek.

Schopnost chránit proti korozi se stanoví měřením doby, po kterou tato látka chrání při použití alkanolaminového roztoku proti korozi a měřením potenciálu oceli na konci pokusu, čímž je možno prokázat, zda je ocel aktivní nebo pasivní. Poměrná rychlost koroze pro různé alkanolaminové roztoky se vypočítává jako rychlost koroze při použití roztoku alkanolaminu s inhibitorem, dělená rychlostí koroze při použití téhož roztoku bez inhibitoru. Rychlost koroze se v každém případě vypočítává ztrátou hmotnosti vzorku kovu po provádění zkoušky určitého období. Relativní rychlost koroze, která je vyšší než $0,5 \pm 1$ ukazuje, že inhibitor není účinný. V každém pokusu byl rovněž měřen potenciál oceli. Vyšší hlavní potenciál než 500 mV při teplotě 20 °C ukazuje, že ocel je pasivní a že inhibitor je účinný.

Pokusy s korozi při přenosu tepla byly prováděny následujícím způsobem:

Prstenec z měkké oceli o průměru přibližně 10 cm a o tloušťce přibližně 1 mm se zváží a pak se uloží do skleněné nádoby tak, aby vytvářel dno nádoby. Pak se do nádoby vloží roztok

monoethanolaminu o koncentraci 30 hmotnostních %, nasycený kyslíčkem uhličitým. Vzduch se z nádoby vypuští proudem kyslíčku uhličitého. Ocel se aktivuje tak, že se elektrochemicky sníží potenciál oceli, který se vytvoří na vzduchu. V případě, že je požadována pasivní ocel, elektrochemická redukce se neprovádí. I v tomto případě se však uvede do nádoby roztok monoethanolaminu o koncentraci 30 hmotnostních %, nasycený sirovodíkem za anaerobních podmínek.

Objem tohoto vzduchu tvoří přibližně 25 % objemu monoethanolaminu s kyslíčkem uhličitým, který byl původně uveden do nádoby. Roztok monoethanolaminu, nasycený sirovodíkem se připraví z pečlivě vyloučeného sirovodíku, aby bylo možno prokázat, že neobsahuje volnou síru. V tomto případě je možno aktivní oceli připravit v roztoku monoethanolaminu o koncentraci 30 hmotnostních %, nasyceném na 20 hmotnostních % sirovodíkem a na 80 hmotnostních % kyslíčkem uhličitým s pečlivým vyloučením kyslíku, jehož působením by mohlo dojít k oxidaci sirovodíku na síru.

Promývací plyn se změnil z kyslíčku uhličitého na plyn, který obsahuje 20 objemových % sirovodíku a 80 objemových % kyslíčku uhličitého. V nádobě je nyní možno pozorovat inhibici aktivní oceli a inhibitor se přivádí do nádoby obvykle za nepřístupu vzduchu, načež se nádoba zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem. Je také možno postupovat tak, že se nádoba s obsahem zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem ještě před přidáním inhibitoru. Na konci pokusu se nanradí směs sirovodíku a kyslíčku uhličitého čistým kyslíčkem uhličitým a obsah nádoby se nechá zchladnout. Pak se znovu měří potenciál oceli. Ocelový kotouč se odčistí a vypočítá se rychlost koroze.

Svrchu uvedený způsob byl užít v následujících příkladech, jsou také uváděny srovnávací příklady. Neúspěšné použití inhibitoru v dané koncentraci je uvedeno v tabulkách I a II tak, že koncentrace inhibitoru je uvedena v uvozovkách.

Příklady 1 až 24

V následujících příkladech byly zkoušeny inhibitory koroze podle vynálezu. Všechny tyto příklady byly prováděny s horkou aktivní ocelí při použití sirovodíku a kyslíčku uhličitého po dobu 24 hodin svrchu uvedeným způsobem. V každém případě byla sloučenina vanadu přidána jako první před použitím druhé složky inhibitoru.

Rychlost koroze v roztoku monoethanolaminu, vody, kyslíčku uhličitého a sirovodíku byla nejprve stanovena bez přítomnosti inhibitoru na 29 ocelových kotoučích. V každém z těchto příkladů bylo možno prokázat ztrátu hmotnosti, která odpovídala rychlosti koroze $9,0 \pm 1,4$ mg/rok při provádění zkoušky 1 den a $4,1 \pm 1,0$ g/m²rok při provádění zkoušky po 8 dnů. Tato rychlost koroze byla užita k vypočítání relativní rychlosti koroze ve všech příkladech v tabulce I a II. Rychlosti koroze ukazují, že inhibitory jsou úspěšné.

Jako sloučeniny vanadu bylo v příkladech 1 až 47 užito V_2O_5 nebo $NaVO_3$.

V tabulce I jsou uvedeny výsledky, které byly získány při použití inhibitoru podle vynálezu v koncentracích, v nichž každá z jeho složek již neposkytuje ochranu proti korozi. V příkladech 1 až 7 je zřejmá dobrá ochrana směsí. V příkladech 1 až 3 je užito vanadu, jehož minimální účinná koncentrace je 0,2 až 0,3 mM v případě, že tento kov je užit jako talový spolu s horkou aktivní ocelí. Příklady 4 až 6 ukazují, že minimální účinná koncentrace pro kyselinu p-nitrobenzoovou je 10 až 20 mM při použití horké aktivní oceli. Příklad 7 prokazuje lepší účinek při použití 0,1 mM vanadu a 1,0 mM uvedené kyseliny v případě horké aktivní oceli. Obdobných výsledků je možno dosáhnout, jak je zřejmé z příkladu 8 až 24, při použití vanadu v kombinaci s m-nitrofenolem, kyselinou m-nitrobenzensulfonovou, 1,4-naftochinonem, p-nitrofenolem, kyselinou m-nitrobenzoovou a 3,5-dinitrobenzoovou.

T a b u l k a I

Příklad	Relativní rychlost koroze	Potenciál oceli /10/	Koncentrace vanadu v mM	Koncentrace organické sloučeniny v mM	Organická sloučenina
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	6,69	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	0,18	P	0,1	1	DNBA

/1/ Číslo v závorkách ukazuje, že v uvedené koncentraci inhibitor neposkytoval ochranu proti korozi

/2/ Kyselina p-nitrobenzoová

/3/ m-nitrofenol

/4/ m-nitrobenzensulfonová kyselina

/5/ 1,4-naftochinon

/6/ p-nitrofenol

/7/ m-nitrobenzoová kyselina

/8/ kyselina 3,5-dinitrobenzoová

/9/ Potenciál oceli v tomto příkladu nebyl měřen

/10/ A znamená aktivní a P znamená pasivní

P ř í k l a d y 32 až 47

V těchto příkladech byl hodnocen inhibiční účinek směsi vanadu a kyseliny p-nitrobenzoové na korozi při použití svrchu uvedeného způsobu s tím rozdílem, že pokus byl prováděn 8 dnů, to jest 192 hodin.

V následující tabulce II je shrnuta ochrana proti korozi, dosažená při použití vanadu ve směsi s kyselinou p-nitrobenzoovou. Mimoto tato tabulka ukazuje, že směs inhibitorů je účinná i v koncentraci, v níž jednotlivé inhibitory neposkytují ochranu proti korozi.

Je zřejmé, že při použití směsi vanadu a kyseliny p-nitrobenzoové je možno dosáhnout ochrany proti korozi v případě, že se vanad užije v koncentraci 0,02 až 0,25 mM a kyselina p-nitrobenzoová se užije v koncentraci 0,6 až 8,0 mM. Při použití těchto koncentrací je směs účinná i v případě, že není dosaženo minimální účinné koncentrace pro každou jednotlivou složku uvedené směsi.

T a b u l k a II

Příklad	Relativní rychlost koroze	Potenciál oceli	Vanad /mM/	Kyselina p-nitrobenzoová /mM/
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	P	-	/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		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/ Příklady 45 až 47 ukazují, že je nezbytné užít minimálního inhibičního množství inhibitoru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Inhibitor koroze kovových povrchů v korozivním vodném roztoku alkanolaminu, vyznačující se tím, že sestává z 0,01 mM až 1 mM alespoň jedné sloučeniny vanadu, v níž vanad má vaznost +4 nebo +5 ve vodném roztoku alkanolu a z 0,1 mM až 10 mM organické sloučeniny, která se volí ze skupiny aromatických kyselin, substituovaných nitroskupinou, 1,4-naftochinonu a směsi těchto sloučenin.

2. Inhibitor podle bodu 1, vyznačující se tím, že se organická sloučenina volí ze skupiny kyselina p-nitrobenzoová, kyselina m-nitrobenzoová, kyselina 3,5-dinitrobenzoová, p-nitrofenol, m-nitrofenol, kyselina m-nitrobenzensulfonová, 1,4-naftochinon a směs těchto sloučenin.

3. Inhibitor podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina vanadu volí ze skupiny oxid vanadičnan, vanadičnan sodný, typu NaVO_3 a Na_3VO_4 , vanadičnan amonný NH_4VO_3 a oxychlorid vanadičný VOCl_3 a směsi těchto sloučenin.

4. Inhibitor podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu vanadu s vazností vanadu +5 v koncentraci 0,02 až 0,25 mM a kyselinu p-nitrobenzoovou v koncentraci 0,6 až 8,0 mM.