

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **86115244.5**

51 Int. Cl.4: **C23F 11/14** , **C23F 11/12** ,
C23F 11/16

22 Anmeldetag: **04.11.86**

30 Priorität: **14.11.85 DE 3540376**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.87 Patentblatt 87/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE GB NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Botta, Artur, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 119
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Kuron, Dieter, Dipl.-Ing.**
Walter-Flex-Strasse 28
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Schmitt, Günter, Prof. Dr.**
Schindlerstrasse 1
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Schwevers, Horst, Dipl.-Chem.**
Roermonder Strasse 27
D-5100 Aachen(DE)

54 **Verfahren zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen.**

57 Die wasserstoffinduzierte Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen wird inhibiert durch Zugabe von 2-(ω -Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen.

EP 0 226 016 A1

Verfahren zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen.

Bei der Einwirkung von beispielsweise Säuren auf metallische Werkstoffe sind Materialabzehrungen die überwiegende Ursache für Korrosionsschäden. Zur Vermeidung unerwünscht hoher Abtragsraten setzt man deshalb den Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure sogenannte Korrosionsinhibitoren zu. Solche inhibierten Säuren finden insbesondere in der metallverarbeitenden Industrie beim Reinigen, Beizen, Entzundern und Entrosten metallischer Oberflächen Verwendung. Häufig werden sie aber in der Erdgas- und Erdölfördertechnik beim sogenannten "Säuern" des Bohrlochs eingesetzt, bei dem durch Säurespülung verstopfte Poren und Fließkanäle in gas- oder erdölführenden carbonathaltigen Formationen geöffnet werden sollen, um die Förderrate zu verbessern und die Lagerstättenausbeute zu steigern.

Zur Vermeidung von Schäden durch Metallabtrag bei der Einwirkung von korrosiven Medien auf metallische Werkstoffe stehen heute eine große Zahl von Inhibitoren zur Verfügung (vgl. z.B. G. Schmitt, Brit. Corr. J. 19 (1985) 16).

So werden z.B. in der DE-PS 22 35 093 Korrosionsschutzmittel für wäßrige Lösungen und für Frostschutzmittel auf Basis von Glykolen, Triolen sowie deren wäßrige Lösungen mit einem Gehalt an Imidazol- oder Thiazolderivaten, bevorzugt Benzimidazol- oder Benzthiazolderivaten, beschrieben.

Weiterhin wird in der DE-PS 23 21 054 in Spalte 11, Zeilen 15 bis 21 -allerdings ohne nähere Angaben -erwähnt, daß die erfindungsgemäß hergestellten 5- oder 6-gliedrigen 2-(ω -Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen beispielsweise ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren darstellen. Da unter die in der DE-PS 23 21 054 angegebenen allgemeine Formel auch Verbindungen fallen, die als Korrosionsschutzmittel in der o.g. DE-PS 22 35 093 bereits genannt wurden, die beiden Patente also in einer engen Beziehung zueinander stehen, bezieht sich, wie aus den Beispielen der DE-PS 22 35.093 auch hervorgeht, die Korrosionsinhibierung auf eine Inhibierung des Metallabtrages unter Einfluß korrosiver Medien.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Korrosionsschäden an mit Säuren bzw. korrosiven Medien beaufschlagten metallischen Bauteilen nicht nur durch Werkstoffaufzehrung, sondern auch durch Wasserstoffversprödung eintreten können (vgl. hierzu Bernhard Olbertz, Untersuchungen zum Einfluß von Inhibitoren auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Stahl in Salzsäure, Dissertation, TH Aachen 1980). Die Voraussetzungen für diese Schadensform sind dann gegeben, wenn der bei der Metallauflösung in korrosiven Medien zwangsläufig gebildete atomare Wasserstoff nach seiner Entstehung an der Metalloberfläche nicht rekombiniert und molekular aus dem Medium entweicht, sondern atomar in den Werkstoff diffundiert und erst im Metallinneren z.B. rekombiniert. Dies führt zu starken Spannungen im Werkstoff, die insbesondere bei Überlagerung mit einer äußeren Zugspannung ein plötzliches Materialversagen durch Bruch des Bauteils zur Folge haben können.

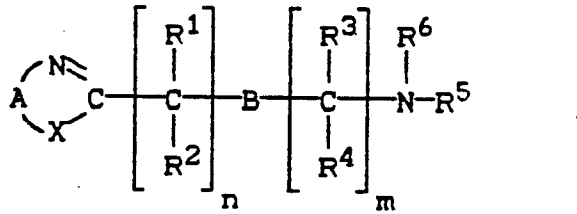
Zahlreiche Schadensfälle vor allem an Stählen haben gezeigt, daß auch in inhibierten korrosiven Medien trotzdem eine beträchtliche Wasserstoffaufnahme des Werkstücks stattfinden kann -besonders dann, wenn im Medium noch Promotoren der Wasserstoffabsorption im Metall wie H_2S anwesend sind - (siehe hierzu die Vergleichstabelle im Versuchsteil aus der zu entnehmen ist, daß in der Technik gebräuchliche und für die Hemmung der abtragenden Korrosion gut wirksame Inhibitoren, wie das Dibenzylsulfoxid [Preventol® CJ 5 von Bayer], das Benzotriazol [Preventol® CJ 8-100 von Bayer] und das Tolyltriazol [Preventol® CJ 7 -100 von Bayer] für die Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von Stahl in H_2S -haltigem Methanol keine ausreichende Wirkung besitzen) -, und es ohne äußerlich sichtbare und meßbare Veränderung des Bauteiles zu wasserstoffinduzierten Bruch (Korrosion) kommen kann. In diesem Zusammenhang wurde auch vielfach die Vermutung laut, daß die im Einzelfall verwendeten Inhibitoren die Wasserstoffaufnahme offenbar nicht nur ungenügend verhindert sondern unter Umständen sogar stimuliert haben könnten (vgl. hierzu die zuvor genannte Dissertation von Bernhard Olbertz).

Die wasserstoffinduzierte Korrosion von Stählen spielt dort beispielsweise eine besondere Rolle, wo zur Entfernung saurer Gase wie H_2S und CO_2 aus Gasgemischen in technischen Prozessen Methanol eingesetzt wird [W. Herbert, Erdöl und Kohle 9 (1956) (2) 77; F. Asinger, die Petrolchemische Industrie, Bd. 1, S. 143, Akademie-Verlag, Berlin 1971]. In speziellen Fällen wird Methanol, wie bei der Förderung und dem Transport von Erdgas, als Hilfsmittel eingesetzt, um Verstopfungen durch Gashydratbildung zu vermeiden. Es sind inzwischen zahlreiche Fälle bekannt geworden, in denen H_2S -haltiges Methanol an un- und niedriglegiertem Stahl zur wasserstoffinduzierten Korrosion sowie wasserstoffinduzierten Spannungskorrosion geführt hat (Z.P. Semicolenowa, A.P. Lupenskii, Chemical Abstracts, 89 (1978) 16733).

Es wurde nun ein Verfahren zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen der Formel

5

10



15 worin

A eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines bivalenten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Restes sein kann, bedeutet,

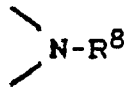
20

B für eine einfache Bindung oder die Gruppe

und/oder Arylenreste steht,

X für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe

25



30 steht,

R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, die Nitrogruppe, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen,

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

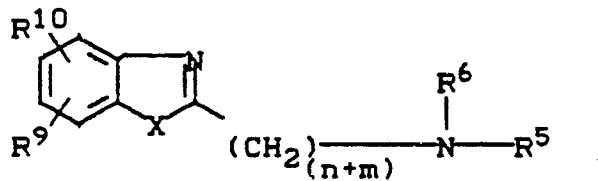
35

n und m gleich oder verschieden sind und für eine Zahl von 0 bis 14 stehen, wobei die Summe von n und m die Zahl 15 nicht überschreitet, zusetzt.

Insbesondere werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Heterocyclen der Formel

40

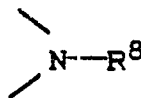
45



in der

X für Sauerstoff, Schwefel oder für die Gruppe

50

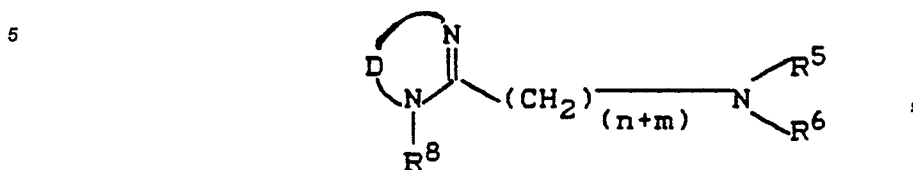


55

steht,

R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

(n + m) eine Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet,
oder der Formel



worin

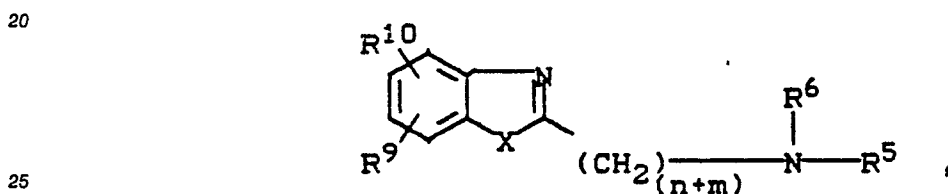
R⁵, R⁶ und R⁸ die oben angegebene Bedeutung besitzen,

D eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die mit Niederalkylresten (C₁ bis C₄) substituiert sein

15 kann, bedeutet und

(n + m) die oben angegebene Bedeutung besitzt,
eingesetzt.

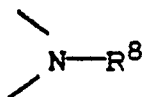
Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel



in der

X für Sauerstoff, Schwefel oder für die Gruppe

30



35

steht,

R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

(n + m) eine Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet,

40 eingesetzt.

Der Bedeutungsumfang der vorgenannten Reste A, B, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sei nachstehend näher erläutert:

Als aliphatische Reste kommen geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte aliphatische Reste mit bis zu 18, bevorzugt 12, insbesondere 6, C-Atomen infrage, wobei sie im Falle des Restes A wenigstens 2 C-Atomen haben müssen.

Als cycloaliphatische Reste kommen solche mit 4 bis 12 C-Atomen infrage, die auch substituiert sein können, insbesondere der Cyclopentyl- und der Cyclohexylrest.

Als araliphatische Reste kommen solche mit 7 bis 15 C-Atomen infrage, bevorzugt solche mit bis zu 5 C-Atomen im aliphatischen und 6 oder 10 C-Atomen im aromatischen Teil, die auch substituiert sein

50

können, insbesondere der Benzyl-, Phenylpropyl- und Phenylbutylrest.

Als aromatische Reste kommen solche mit 6 bis 14 C-Atomen infrage, die auch substituiert sein können, insbesondere der Phenyl- und der Naphtylrest.

Als Arylenrest (B) sei beispielsweise Phenylen genannt, das auch substituiert sein kann.

Als Substituenten der genannten Reste seien beispielsweise genannt:

55

Halogen, bevorzugt Chlor, die Nitrogruppe, die Aminogruppe, die auch durch niedrigere Alkylreste mono- oder di-substituiert sein kann, die Hydroxygruppe, Alkoxy- und Aryloxygruppen, Alkylmercapto- und Arylmercapto-Gruppen, Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppen, wobei die Alkyl- und Arylreste der vorgenannten Gruppen den vorgenannten Bedeutungsumfang haben und insbesondere C-, C₁-Alkyl sowie Phenyl, Toluyl
5 oder Benzyl bedeuten.

Als 5- oder 6-gliedrige 2-(ω -Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen seien genannt:

- Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-imidazolin,
 Δ^2 -2-(ϵ -Methylaminopentyl)-4-methylimidazolin,
 Δ^2 -1-(β -Aminoethyl)-2-(ϵ -aminopentyl)-imidazolin,
10 Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-tetrahydropyrimidin,
 Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-1-methyl-tetrahydropyrimidin,
 Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-thiazolin,
2-Amino-benzimidazol,
2-Aminomethyl-benzimidazol,
15 2-(β -Aminoethyl)-benzimidazol,
2-(β -Methylaminoethyl)-benzimidazol,
2-(β -Dimethylaminoethyl)-benzimidazol,
2-(γ -Aminopropyl)-benzimidazol,
2-(γ -Methylaminopropyl)-benzimidazol,
20 2-(γ -Methylaminopropyl)-4-methyl-benzimidazol,
2-(γ -Amino- γ -carboxypropyl)-benzimidazol,
2-(γ -Phenylaminopropyl)-5-methyl-benzimidazol,
2-(β -Amino- β -methyl-propyl)-benzimidazol,
2-(δ -Aminobutyl)-benzimidazol,
25 2-(γ -Amino- γ -methylbutyl)-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-4-methyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-5-methyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl-4(5)-methyl-benzimidazol,
30 2-(ϵ -Aminopentyl)-2,6-dimethyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-5-chlor-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-1-methyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-1-phenyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Methylaminopentyl)-benzimidazol,
35 2-(ϵ -Dimethylaminopentyl)-benzimidazol,
2-(ϵ -Methylaminopentyl)-1-methyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Dimethylaminopentyl)-1-methyl-benzimidazol,
2-(ξ -Aminoheptyl)-benzimidazol,
2-(η -Aminoheptyl)-benzimidazol,
40 2-(χ -Aminodecyl)-benzimidazol,
2-(λ -Aminoundecyl)-benzimidazol,
2-(β -Aminoethylthio)-benzimidazol,
2-(β -Aminoethylthiomethyl)-benzimidazol,
2-(p-Aminobenzyl)-benzimidazol,
45 2-(o-Aminophenyl)-benzimidazol,
2-(m-Aminophenyl)-benzimidazol,
2-(p-Aminophenyl)-benzimidazol,
2-(p-Aminophenyl)-1-methyl-benzimidazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-naphthimidazol
50 2-(γ -Aminopropyl)-benzthiazol,
2-(β -Amino- β -methyl-propyl)-benzthiazol,
2-(ϵ -Aminopentyl)-benzthiazol,
2-(γ -Methylaminopropyl)-benzthiazol,
2-(β -Aminoethylthio)-benzthiazol,
55 2-(ϵ -Aminopentyl)-benzoxazol,
bevorzugt:
2-Aminobenzimidazol,
2-Aminomethyl-benzimidazol,

- 2-(β -Aminoethyl)-benzimidazol,
 2-(γ -Aminopropyl)-benzimidazol,
 2-(γ -Amino- γ -carboxypropyl)-benzimidazol,
 2-(ϵ -Aminopentyl)-benzimidazol,
 5 2-(ϵ -Aminopentyl)-4(5)-methyl-benzimidazol,
 2-(p -Aminobenzyl)-benzimidazol,
 2-(p -Aminophenyl)-benzimidazol,
 2-(ϵ -Aminopentyl)-benzthiazol,
 Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-imidazolin,
 10 Δ^2 -2-(ϵ -Methylaminopentyl)-4-methylimidazolin,
 Δ^2 -1-(β -Aminoethyl)-2-(ϵ -aminopentyl)-imidazolin,
 Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-tetrahydropyrimidin,
 Δ^2 -2-(ϵ -Aminopentyl)-1-methyl-tetrahydropyrimidin,
 besonders bevorzugt:
 15 2-(ϵ -Aminopentyl)-benzimidazol.

Die Inhibitoren können in Mengen von etwa 0,00001 bis 0,1, bevorzugt 0,001 bis 0,05 Mol/l dem Promotor-haltigen Wasser, Methanol oder deren Mischungen zugesetzt werden.

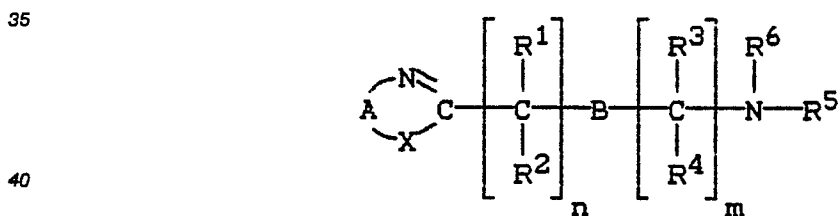
- Die Inhibitoren können sowohl als Reinsubstanzen als auch gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Methanol, Wasser und/oder Aceton, dem korrosiven Medium zugesetzt werden. Sie können dabei
 20 einzeln oder im Gemisch untereinander oder in Mischungen mit anderen üblichen Korrosionsinhibitoren und/oder gebräuchlichen Additiven, wie oberflächenaktiven Mitteln, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Inhibitoren können beispielsweise nach dem in der DE-PS 23 21 054 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

- Promotoren der wasserstoffinduzierten Korrosion sind alle Stoffe, die das Eindringen von atomarem
 25 Wasserstoff in den metallischen Werkstoff begünstigen. Beispielsweise seien als Promotoren genannt: Schwefelwasserstoff, Kohlenmonoxid sowie Rhodanid- und Cyanidionen, bevorzugt Schwefelwasserstoff.

- Als metallische Werkstoffe seien genannt: unlegierte und niedrig-legierte Stähle (DIN 17 100, 17 200, 17 155 und SEP 089), Leichtmetalle, wie Aluminium und Magnesium, sowie alle hydridbildende Metalle, wie
 30 Titan, Zirconium, Niob und Tantal. Bevorzugt seien als metallische Werkstoffe unlegierte und niedrig-legierte Stähle genannt.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Mittel zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen, enthaltend 2-(ω -Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen der Formel



worin

- 45 A eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines bivalenten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Restes sein kann, bedeutet,

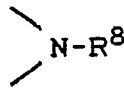
B für eine einfache Bindung oder die Gruppe



und/oder Arylenreste steht,

X für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe

55



steht,

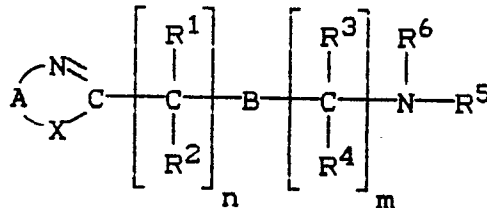
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, die Nitrogruppe, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

n und m gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 14 stehen,

wobei die Summe von n und m die Zahl 15 nicht überschreitet.

Darüber hinaus ist die Verwendung von 2-(ω -Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen der Formel



worin

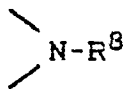
A eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines bivalenten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Restes sein kann, bedeutet,

B für eine einfache Bindung oder die Gruppe



und/oder Arylenreste steht,

X für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe



steht,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, die Nitrogruppe, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

n und m gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 14 stehen,

wobei die Summe von n und m die Zahl 15 nicht überschreitet,

zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen Gegenstand vorliegender Erfindung.

Daß die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen, insbesondere das 2-(ϵ -Aminopentyl)-benzimidazol, die wasserstoffinduzierte Korrosion von z.B. Stahl in Promotor-haltigem Methanol merklich zu inhibieren im Stande sind, überrascht besonders, da, wie aus der Vergleichstabelle zu entnehmen ist, andere in der Technik gebräuchliche Inhibitoren der abtragenden Korrosion keine ausreichende Wirkung zeigen. Diese Vergleichsversuche untermauern unsere frühere Feststellung, daß zwischen der Wirkung eines Inhibitors auf die Kinetik der Metallauflösung und seinem Einfluß auf die Neigung eines Werkstoffes zur Wasserstoffaufnahme keine Korrelation besteht; vor allem nicht in Anwesenheit von Promotoren wie Schwefelwasserstoff.

Beispiel

Für die Wasserstoffpermeationsmessung wurde eine elektrochemische Doppelzelle nach Devanathan und Stachurski verwendet, welche im Zusammenhang mit Inhibitionsuntersuchungen in der Literatur ausführlich beschrieben wurde (G. Schmitt, B. Olbertz, Werkstoffe und Korrosion 35 (1984) 99). Die Permeationsmessungen erfolgten bei Raumtemperatur an 0,5 mm dicken Stahlblechproben (Werkstoff-Nr. 1.1624), deren medienberührte Fläche 395 mm² betrug. Als Korrosionsmedium diente technisches Methanol mit einem Wassergehalt von 0,07 Massen-%. Das Methanol wurde während der Versuche fortwährend mit einem H₂S-Strom durchspült. Die Massenverlustmessungen wurden an Proben des gleichen Stahls - (Abmessungen 2,5 x 5 x 1 in mm) bei einer Versuchszeit von 24 h durchgeführt. Für jede Messung wurden drei Coupons eingesetzt und aus dem Mittelwert der flächenbezogenen Massenverluste die Abtragsrate ermittelt.

Ergebnisse vergleichender Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und verdeutlichen die herausragend gute Wirkung des erfindungsgemäßen Inhibitors hinsichtlich der Wasserstoff-Permeation (Maß für Wasserstoffaufnahme). Daneben wird auch die abtragende Korrosion sehr gut inhibiert.

Weiterhin wird aus dem Vergleich mit bekannten Korrosions-Inhibitoren der abtragenden Korrosion, wie dem Benzotriazol, dem Tolyltriazol und dem Dibenzylsulfoxid, deutlich, daß diese eine unerwartete schlechte Inhibitionswirkung bei der wasserstoffinduzierten Korrosion zeigen.

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Tabelle:

10 Inhibitoren der abtragenden Korrosion und Wasserstoff-
 Permeation (wasserstoffinduzierte Korrosion) bei
 unlegiertem Stahl in H₂S-gesättigtem Methanol bei 25°C
 15 (Inhibitor-Konzentration: 10 mmol/l)

20	Inhibitor	Abtragungsrate [mm/a]	Wasserstoff- Permeationsrate [µA/cm ²]
25	ohne Inhibitor	0,22	35
	(erfindungsgemäß)		
30	2-(ε-Aminopentyl)- benzimidazol	0,03	0,5
	Δ ² -2-(ε-Aminopentyl)- imidazolin	<0,01	0,7
35	2-(γ-Aminopropyl)- benzimidazol	<0,01	1,5
40	2-(λ-Aminoundecyl)- benzimidazol	<0,01	1,8
	2-(ε-Aminopentyl)- benzthiazol	<0,01	1,0
45	2-(ε-Aminopentyl)-4(5)- methyl-benzimidazol- Isomergemisch	<0,01	1,3
50	2-(p-Aminobenzyl)-1- methyl-benzimidazol	<0,01	1,2

55

Tabelle: (Fortsetzung)

Inhibitoren der abtragenden Korrosion und Wasserstoff-
 5 Permeation (wasserstoffinduzierte Korrosion) bei
 unlegiertem Stahl in H₂S-gesättigtem Methanol bei 25° C
 (Inhibitor-Konzentration: 10 mmol/l)

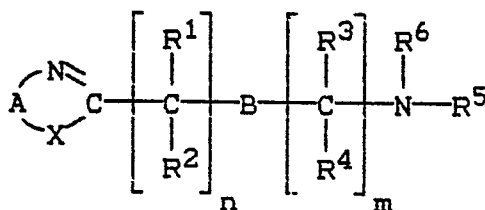
10

Inhibitor	Abtragungsrate [mm/a]	Wasserstoff- Permeationsrate [µA/cm ²]
2-(γ-Methylamino- propyl)-4-methyl-benz- imidazol	<0,01	1,2
Benztriazol (Vergleich)	0,12	22
Tolyltriazol (Vergleich)	0,10	8
Dibenzylsulfoxid (Vergleich)	0,10	20

35 **Ansprüche**

1. Verfahren zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotorhaltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Promotor-haltigen Wasser, Methanol oder deren Mischungen 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen der Formel

40



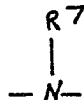
45

50 worin

A eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines bivalenten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Restes sein kann, bedeutet,

B für eine einfache Bindung oder die Gruppe

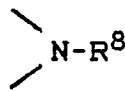
55



und/oder Arylenreste steht,

X für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe

5



steht,

10

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, die Nitrogruppe, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

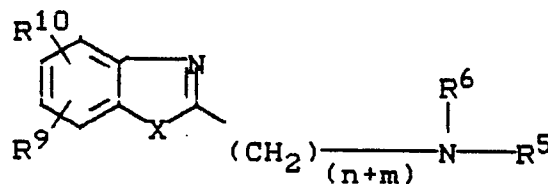
n und m gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 14 stehen,

15

wobei die Summe von n und m die Zahl 15 nicht überschreitet, zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Heterocyklen der Formel

20

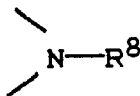


25

in der

X für Sauerstoff, Schwefel oder für die Gruppe

30



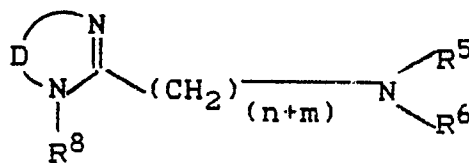
35 steht,

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

$(n+m)$ eine Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet,

oder der Formel

40



45

worin

50 R^5 , R^6 und R^8 die oben angegebene Bedeutung besitzen,

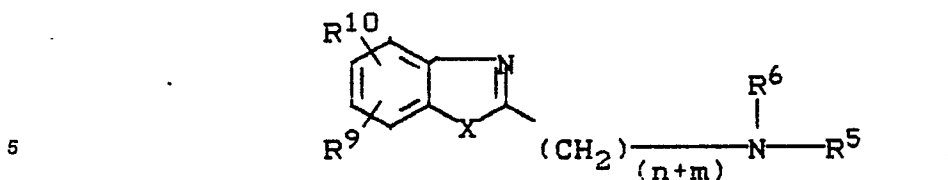
D eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die mit Niederalkylresten (C_1 bis C_4) substituiert sein kann, bedeutet und

$(n+m)$ die oben angegebene Bedeutung besitzt,

zusetzt.

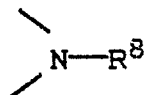
55

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Heterocyklen der Formel



in der
X für Sauerstoff, Schwefel oder für die Gruppe

10



15

steht,
R⁵, R⁶, R⁸, R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen, und (n + m) eine Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet, zusetzt.

20

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man

2-Aminobenzimidazol,

2-Aminomethyl-benzimidazol,

2-(β-Aminoethyl)-benzimidazol,

2-(γ-Aminopropyl)-benzimidazol,

25

2-(γ-Amino-γ-carboxypropyl)-benzimidazol,

2-(ε-Aminopentyl)-benzimidazol,

2-(ε-Aminopentyl)-4(5)-methyl-benzimidazol,

2-(p-Aminobenzyl)-benzimidazol,

2-(p-Aminophenyl)-benzimidazol,

30

2-(ε-Aminopentyl)-benzthiazol,

Δ²-2-(ε-Aminopentyl)-imidazolin,

Δ²-2-(ε-Methylaminopentyl)-4-methylimidazolin,

Δ²-1-(β-Aminoethyl)-2-(ε-aminopentyl)-imidazolin,

Δ²-2-(ε-Aminopentyl)-tetrahydropyrimidin und/oder

35

Δ²-2-(ε-Aminopentyl)-1-methyl-tetrahydropyrimidin

zusetzt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-(ε-Aminopentyl)-benzimidazol zusetzt.

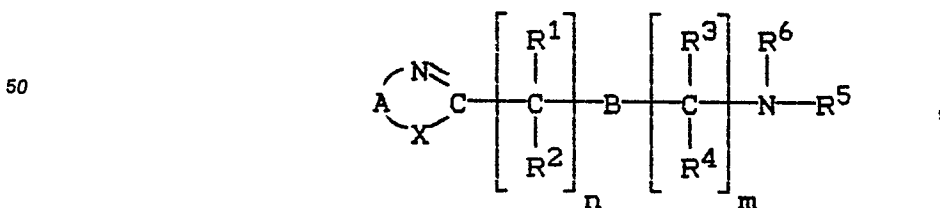
40

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen in Mengen von 0,00001 bis 0,1 Mol/l zusetzt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen im Gemisch mit üblichen Korrosionsinhibitoren einsetzt.

8. Mittel zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotorhaltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen, enthaltend 2-(ω-Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen der Formel

45



55

worin

A eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines bivalenten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Restes sein kann,

bedeutet,

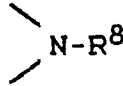
B für eine einfache Bindung oder die Gruppe



und/oder Arylenreste steht,

X für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe

10



steht,

15

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, die Nitrogruppe, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

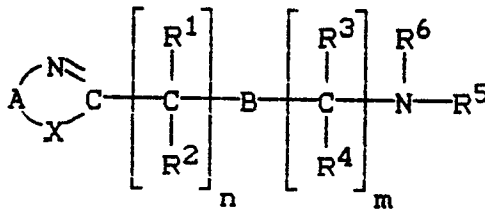
20

n und m gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 14 stehen,

wobei die Summe von n und m die Zahl 15 nicht überschreitet.

9. Verwendung von 2-(ω -Aminoalkyl)-1,3-heterocyclen der Formel

25



30

worin

35

A eine bivalente Kette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die auch Teil eines bivalenten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Restes sein kann,

bedeutet,

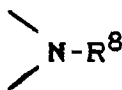
B für eine einfache Bindung oder die Gruppe



und/oder Arylenreste steht,

X für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe

45



steht,

50

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, die Nitrogruppe, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest stehen und

55

n und m gleich oder verschieden sind und für eine ganze Zahl von 0 bis 14 stehen,

wobei die Summe von n und m die Zahl 15 nicht überschreitet,

zur Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion von metallischen Werkstoffen in Promotor-haltigem Wasser, Methanol oder deren Mischungen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86115244.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Feld, Vol. 5, Nr. 160, 15. Oktober 1981 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT page 110 C 75 * Kokai Nr. 56-90 982 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) *	1-3	C 23 F 11/14 C 23 F 11/12 C 23 F 11/16
A	EP - A1 - 0 003 817 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Ansprüche *	1	
A	GB - A - 2 157 670 (DEARBORN CHEMICAL COMPANY LIMITED) * Ansprüche *	1	
A	US - A - 4 514 320 (P.M. QUINLAN) * Beispiele; Ansprüche *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	19-02-1987	SLAMA	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	