



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 211 242

Int.Cl.³

3(51) C 23 F 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 23 F/ 2393 057

(22) 26.04.82

(45) 04.07.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD
(72) NOWAK, SIEGFRIED, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
GUENSCHER, HUBERT, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; ANDERS, KLAUS, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
LANTZSCH, JOACHIM, DIPL.-CHEM.; DD;
WASOW, GUENTHER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DONER, ALFRED; KOETTER, GUDRUN, DIPL.-ING.;
WEDTSTEIN, SIEGHART, DD;
LUDWIG, DIETER, DIPL.-ING.; LOEFFLER, HORST, DIPL.-CHEM.;
KONETZKE, GERHARD, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; FAHRIG, PETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) MITTEL ZUR VERHINDERUNG DER KORROSION AN METALLISCHEN WERKSTOFFEN

(57) Die Erfindung beschreibt ein Mittel zur Verhinderung der Korrosion an metallischen Werkstoffen, wie Stahl, Zink und Kupferlegierungen, die sauren Wässern mit organischen Inhaltsstoffen, wie phenolhaltigen Produkten und niederen Carbonsäuren, im Temperaturbereich von 10 bis 25°\$ ausgesetzt sind. Das erfindungsgemäÙe Mittel besteht aus einem kationaktiven Tensid vom Typ einer quaternären Ammoniumverbindung und einem anionaktiven Tensid, enthaltend eine Sulfonat- bzw. Sulfatgruppe, im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 10 : 1. Das Mittel wird vorzugsweise als wäÙriges Konzentrat (ca. 100 g/l) bereitet und in dieser Form dem Produktstrom des sauren Wassers unter Herbeiführung einer Konzentration an Tensidmischung im Produktstrom zwischen 1 und 50 mg/l zugeführt.

Titel der Erfindung

Mittel zur Verhinderung der Korrosion an metallischen Werkstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Verhinderung der Korrosion an metallischen Werkstoffen, wie Stahl, Zink und Kupferlegierungen in Form von Gefäßen, Ventilen, Pumpen, Rohrleitungen u. a. m., die sauren Wässern mit organischen Inhaltsstoffen im Temperaturbereich von 10 bis 250 °C ausgesetzt sind, sowie den Einsatz des Mittels bei der Aufbereitung beziehungsweise Verarbeitung derartiger Wässer, beispielsweise in der erdöl- und kohleverarbeitenden Industrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß saure wäßrige Lösungen insbesondere bei erhöhter Temperatur metallische Werkstoffe, wie Eisen- und Stahllegierungen, stark angreifen und letztlich zu ihrer Zerstörung führen. Die gleichzeitige Anwesenheit organischer Inhaltsstoffe, vorrangig aus der Gruppe der Carbonsäuren und der Phenole, wirkt zusätzlich korrosionsfördernd und verursacht ebenfalls Korrosionen an Bauteilen aus Messing und anderen Kupferlegierungen.

Um der Korrosion metallischer Werkstoffe zu begegnen, werden in Abhängigkeit vom Anwendungszweck beziehungsweise vom umgebenden Medium in der Literatur eine Vielzahl von Zusatzstoffen unterschiedlicher Stoffklassen als sogenannte Korrosionsschutzmittel oder Korrosionsinhibitoren beschrieben. Im allgemeinen werden derartige Zusatzstoffe für ein bestimmtes Anwendungsgebiet vorgeschlagen.

In mehreren Fällen steht beispielsweise die schonende Beize von Metallen zur Entfernung von Oxidschichten und Schleifrückständen im Vordergrund. Für diese Zwecke werden Betaine, Sulfobetaine, anionische und nichtionogene Tenside genannt (u. a. DD-PS 146 714, DE-PS 2 100 823, 2 929 466). Ein weiteres, häufig genanntes Anwendungsgebiet ist der Einsatz in Dampf- und Heißwassererzeugungssystemen. Hierfür kommen insbesondere Fettamine und Imidazoline in Betracht (u. a. DD-PS 92 842, 146 965, DE-PS 27 11 878). Eine andere Gruppe von derartigen Zusatzstoffen beinhaltet Polyphosphate, Phosphorsäureester, Organophosphorsäuren sowie deren Salze und Ester (u. a. DE-PS 25 28 551, 28 41 641). Fernerhin ist der Einsatz von Fettsäuren und aromatischen Carbonsäuren, deren Aminealzen und Derivaten als korrosionsschutzwirksam beschrieben worden (u. a. DD-PS 69 031, DE-PS 23 55 007, 24 26 114). Aus der Reihe der stickstoffhaltigen Verbindungen werden sowohl Amine als auch Harnstoff, Thioharnstoff und Urotropin, des weiteren Nitrile, Oxychinolin, Benztriazol und Imidazone in Form der Grundkörper oder als Derivate für Korrosionsschutzzwecke eingesetzt (u. a. DD-PS 146 629, DE-PS 26 11 187, 29 18 967).

Eine weitere wesentliche Stoffklasse an Korrosionsinhibitoren umfaßt die grenzflächenaktiven Stoffe in Form kationaktiver, anionaktiver, nichtionogener und amphoterer Verbindungen, die allein oder in ausgewählten Kombinationen untereinander einen Korrosionsschutz gegenüber metallischen Werkstoffen bewirken (u. a. DE-PS 15 21 655, 23 64 162, 27 12 900).

Beispielsweise haben sich Kombinationen auf der Grundlage nichtionogener beziehungsweise amphoterer Tenside mit kationaktiven oder anionaktiven Verbindungen bewährt.

Bei allen bekannten Lösungen werden die Korrosionsinhibitoren in den Fällen der Aufbereitung beziehungsweise Verarbeitung von neutralen und basischen Wässern bei Temperaturen bis 250 °C mit Erfolg eingesetzt, so zum Beispiel in Dampferzeugungsanlagen; bei der Zugabe zu sauren Wässern wird ein wirksamer Korrosionsschutz jedoch lediglich bei Arbeitstemperaturen unterhalb 100 °C erreicht.

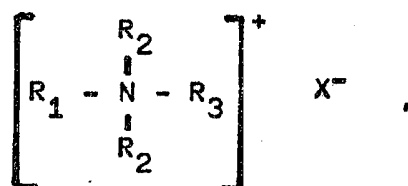
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, das die Korrosionsrate von metallischen Werkstoffen in sauren, gegebenenfalls weitere korrosiv wirkende Agenzien enthaltenden Wässern auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C signifikant herabsetzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein die Korrosion an metallischen Werkstoffen, wie Stahl, Zink und Kupferlegierungen, die sauren Wässern mit organischen Inhaltsstoffen, wie Carbonsäuren, deren Salzen und phenolischen Verbindungen, im Temperaturbereich von 10 bis 250 °C ausgesetzt sind, verhinderndes Mittel aufzuzeigen.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist durch eine Mischung gekennzeichnet, bestehend aus einem kationaktiven Tensid der allgemeinen Formel



worin R_1 verzweigte oder unverzweigte Alkylketten mit 12 bis 20 C-Atomen bedeuten, die gegebenenfalls endständig OH-, NH_2 oder substituierte NH_2 -Gruppen tragen und/oder

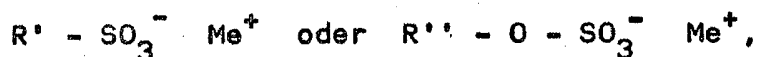
durch eine Amidstruktur - CO - NH - in der Kette unterbrochen sind,

R_2 Alkylketten mit 1 bis 4 C-Atomen oder je 1 bis 2 Ethylenoxideinheiten bedeuten,

R_3 einen Benzylrest und

X ein Halogenid-, Sulfat- oder Acetatanion darstellen,

und einem anionaktiven Tensid der allgemeinen Formeln



worin R' verzweigte oder unverzweigte Alkylketten mit 12 bis 20 C-Atomen beziehungsweise 10 bis 14 C-Atomen bedeuten, wobei letztere über einen Benzenring an das S-Atom der Sulfonatgruppe geknüpft sind,

R'' verzweigte oder unverzweigte, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffketten mit 12 bis 20 C-Atomen bedeuten, die unmittelbar oder über 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten an den Sauerstoff der Sulfatgruppe geknüpft sind und

Me in beiden Strukturen ein Alkali-, ein Ammonium- oder ein Methyl- oder Ethylgruppen, gegebenenfalls mit endständigem Hydroxyl, tragendes primäres, sekundäres beziehungsweise tertiäres Aminkation darstellt,

im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 3 : 1.

Bevorzugt wird die Mischung aus kationaktivem und anionaktivem Tensid als wäßriges Konzentrat bereitet und in dieser Form dem Produktstrom der sauren Lösung unter Herbeiführung einer Konzentration an erfindungsgemäßer Tensidmischung im Produktstrom zwischen 1 und 50 mg/l, vorzugsweise 5 und 20 mg/l, zugeführt. Andererseits besteht ebenso die Möglichkeit, die Mischungsbestandteile des kationaktiven und des anionaktiven Tensids im definierten Verhältnis bei Erzielung des gekennzeichneten Konzentrationsbereichs getrennt in den Produktstrom der sauren Lösung einzubringen.

Das zubereitete wäßrige Konzentrat aus kationaktivem und anionaktivem Tensid besitzt vorteilhaft einen Gehalt an den Mischungsbestandteilen von ca. 100 g/l und wird in dieser Form mit Hilfe einer geeigneten Dosiervorrichtung kontinuierlich in den sauren Produktstrom eingebracht. Eine chargenweise Zugabe erfordert für eine hinreichende Wirkung sowohl die Gewähr des Einhaltens des vorgeschlagenen Mischungsverhältnisses der beiden Tensidbestandteile als auch das Erreichen der entsprechenden Konzentration der Mischung in der sauren Lösung.

Typische kationaktive Tenside im Sinne der Erfindung sind beispielsweise

Dodecyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid,
 Hexadecyl-di(2-hydroxyethyl)-benzylammoniumchlorid,
 Dodecylamidomethyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid,
 Tetradecylamidomethyl-di(2-hydroethyl)-benzylammoniumchlorid,
 Dodecylamidomethyl-bis(dioxyethylen)-benzylammoniumchlorid.

Typische anionaktive Tenside im Sinne der Erfindung sind beispielsweise

Natrium-Pentadekansulfonat-1,
 Tris(2-hydroxyethyl)ammonium-Hexadecansulfonat-5,
 Natrium-Dodecylbenzensulfonat,
 Propylammonium-Hexadecylsulfat,
 Ammonium-Oleylsulfat,
 Natrium- α -Tetradecyl- ω -sulfato-poly(oxyethylen).

Überraschend wurde gefunden, daß die Tensidmischungen gemäß der Erfindung die Korrosionsrate verschiedener metallischer Werkstoffe, vor allem Stahl, Zink und Kupferlegierungen, in mineral-sauren und/oder Phenol-Kresol- sowie Carbonsäurehaltigen Wässern auch unter den Bedingungen der Niederdruckdampferzeugung signifikant herabsetzen. Gegenüber sauren Wässern ohne Korrosionsschutzmittelzusatz betragen die Korrosionsraten etwa nur ein Drittel, gegenüber dem Einsatz eines

kationaktiven Tenside mit mindestens einer Kohlenstoffkette der Länge 12 in der Molekülstruktur oder einem vergleichbaren, amphoteren Tensid weniger als die Hälfte. Obwohl nichtionogene und anionaktive Tenside zwar nicht in gleichem Maße durch die Anwesenheit speziell phenolhaltiger Produkte beeinflusst werden, weisen diese grenzflächenaktiven Stoffe wiederum von vornherein eine deutlich verminderte Wirksamkeit in bezug auf den angestrebten Korrosionsschutz der metallischen Werkstoffe gegenüber aggressiven Medien auf. Analoge Ergebnisse liefern Mischungen auf der Grundlage nichtionogener, anionischer und/oder amphoterer Tenside.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In eine 10 %ige Schwefelsäure mit einem Gehalt an 100 mg/l Phenol-Kresol-Gemisch werden 0,1 ml/l eines Konzentrates des Korrosionsinhibitors, bestehend aus 4 g Dodecyl-dimethylbenzylammoniumchlorid und 1 g eines durch Sulfochlorierung gewonnenen Alkansulfonates im Alkylkettenbereich von $C_{10} \dots C_{18}$ mit i-Propylamin als Kation in 50 ml Lösung, gegeben. Die saure Lösung wird auf 80 °C erhitzt, und anschließend werden Eisenbleche über die Dauer von 6 Stunden in der erwärmten Lösung aufbewahrt. Die Korrosion wird durch Differenzwägung bestimmt.

	ohne Inhibi- tor	nur mit kation- aktivem Inhibi- tor (10 mg/l)	mit Inhibitorge- misch gemäß der Erfindung
Gewichtsverlust g/m ²	241	134	12

Beispiel 2

Eine 5 %ige Salzsäure mit einem Gehalt an 500 mg/l Phenol und 20,0 g/l Ameisensäure-Essigsäure-Gemisch (1 : 1) durchströmt bei 80 °C ein Gefäß, in dem sich entfettete Testplatten in der Größe von 30 mm x 80 mm aus Stahlblech, Zink beziehungsweise Messing befinden. Durch kontinuierliche Zugabe eines Inhibitorgemisches wird ein Gesamttensidgehalt von 5 mg/l aufrechterhalten. Das Inhibitorgemisch besteht aus 7 Gewichtsteilen Tetradecyl-amidomethyl-di-(2-hydroxyethyl)-benzylammoniumchlorid und 3 Gewichtsteilen Natrium-Dodecylbenzensulfonat. Nach 15 Stunden erfolgt die Bestimmung der Korrosionsrate durch Differenzwägung.

Gewichtsverlust g/m ²	ohne Inhibi- tor	nur mit kation- aktivem Inhibi- tor (5 mg/l)	mit Inhibi- torgemisch gemäß der Erfindung
Stahlblech	380	210	18
Messing	110	38	3
Zink	1150	540	78

Beispiel 3

Im Unterschied zu den in den Beispielen 1 und 2 gewählten Bedingungen wird nicht Mineralsäure enthaltendes Wasser, sondern ausschließlich Phenole, organische Säuren und deren Salze enthaltendes Wasser als korrosives Medium eingesetzt. Wie im Beispiel 2 wird das Korrosionsverhalten im durchströmten Gefäß unter dynamischen Bedingungen getestet, jedoch wurden dabei durch Erhitzen des Wassers unter Druck Mediumtemperaturen über 100 °C eingestellt.

Die nachstehend gewählten Bedingungen entsprechen denen eines Dampferzeugers für Niederdruckdampf (ND). Das zu verdampfende und mit den aufgeführten Verbindungen belastete Wasser wird kontinuierlich zuge speist und ND-Dampf und Destillationssumpf kontinuierlich abgenommen. Im heißen

Destillationssumpf befinden sich Testcoupons aus legierten Stahlsorten (ME = Masseneinheit).

Speisewasserzufluß	1	ME/h
Dampferzeugung	0,9	ME/h
Sumpfab Schlammung	0,1	ME/h
Verdampfungsdruck	1	MPa
Verdampfungstemperatur	180	°C

Speisewasseranalyse:

dampf flüchtige Phenole	70	mg/l
dampf nicht flüchtige Phenole	140	mg/l
niedere Carbonsäuren und Carbonsäuresalze	12	g/l
pH-Wert des Destillationssumpfes gemessen bei 20 °C	6,0	

In zwei Versuchsreihen mit je 3 Vergleichstests werden die Korrosionsraten an zwei verschiedenen Stahlsorten in Abwesenheit eines Inhibitors (a), in Anwesenheit eines kation-aktiven Inhibitors (b) und mit kationen- und anionenaktivem Inhibitor gemäß der Erfindung (c) bestimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1

Korrosionsversuche im Sumpf des ND-Dampferzeugers

Beispiele	Versuchsreihe I			Versuchsreihe II		
	a	b	c	a	b	c
Inhibitor	ohne	x)	xx)	ohne	x)	xx)
Inhibitorkonzentration im Einsatzwasser (mg/l)	-	15	15	-	15	15
Stahlsorte des Korrosionscoupons	— St 35,8- II —			— St 34 hb-2 —		
Einwirkungsdauer im korrosiven Medium (h)	— 21 —			— 21 —		
Korrosionsrate ^{xxx)} in mm/Jahr	2.0	1.5	0.7	1.7	1.3	0.6

x) Kationaktiver Inhibitor Dodecylamidomethyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid

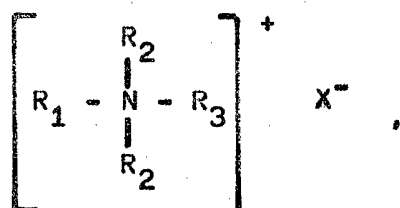
xx) Kationaktiver Inhibitor mit Zusatz einer anionenaktiven Komponente

(3 Gewichtsteile Dodecylamidomethyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid und 1 Gewichtsteil Ammonium-oleylsulfat)

xxx) berechnet aus Gewichtsverlust

Erfindungsanspruch

1. Mittel zur Verhinderung der Korrosion an metallischen Werkstoffen, wie Stahl, Zink und Kupferlegierungen in Form von beispielsweise Gefäßen, Ventilen, Pumpen und Rohrleitungen, die sauren Wässern mit organischen Inhaltsstoffen im Temperaturbereich von 10 bis 250 °C ausgesetzt sind, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Mischung aus einem kationaktiven Tensid der allgemeinen Formel

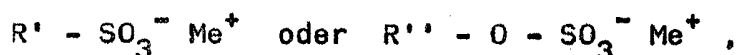


in der R_1 verzweigte oder unverzweigte Alkylketten mit 12 bis 20 C-Atomen bedeuten, die gegebenenfalls OH-, NH_2 - oder substituierte NH_2 -Gruppen tragen und/oder durch eine Amidstruktur - CO - NH - unterbrochen sind, R_2 Alkylketten mit 1 bis 4 C-Atomen oder je 1 bis 2 Ethylenoxideinheiten bedeuten,

R_3 einen Benzylrest und

X ein Halogenid-, Sulfat- oder Azetatanion darstellen,

und einem anionaktiven Tensid der allgemeinen Formeln



worin R' verzweigte oder unverzweigte Alkylketten mit 12 bis 20 C-Atomen beziehungsweise 10 bis 14 C-Atomen bedeuten, wobei letztere über einen Benzenring an das S-Atom der Sulfonatgruppe geknüpft sind,

R'' verzweigte oder unverzweigte, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltende Kohlenstoffketten mit 12 bis 20 C-Atomen bedeuten, die unmittelbar oder über 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten an den Sauerstoff der Sulfatgruppe geknüpft sind und

Me in beiden Strukturen ein Alkali-, ein Ammonium- oder ein Methyl- oder Ethylgruppen, gegebenenfalls mit endständigem Hydroxyl, tragendes primäres, sekundäres beziehungsweise tertiäres Amin darstellt, im Verhältnis der Gewichtsteile von 1 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 3 : 1, darstellt.

2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung aus kationaktivem und anionaktivem Tensid als wäßriges Konzentrat bereitet und dieses dem Produktstrom der sauren Lösung unter Herbeiführung einer Konzentration an Tensidmischung im Produktstrom zwischen 1 und 50 mg/l, vorzugsweise 5 und 20 mg/l, zugeführt wird.
3. Mittel nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das kationaktive und das anionaktive Tensid getrennt in den Produktstrom der sauren Lösung eingebracht werden.