(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 13 120 T2** 2005.09.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 185 355 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 13 120.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/09985**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 925 982.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/67878**
(86) PCT-Anmeldetag: **13.04.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **16.11.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.03.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **18.08.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B01D 53/26**
B01D 53/28, B01D 53/14, C23F 11/167, C23F 11/08, C09K 5/00

(30) Unionspriorität:

132931 P	**06.05.1999**	**US**
362260	**28.07.1999**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
FMC Corporation, Philadelphia, Pa., US

(72) Erfinder:
VERMA, Kumar, Shyam, Gastonia, US

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: **KORROSIONSSCHUTZLÖSUNGEN FÜR ENTFEUCHTUNGSSYSTEME**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft im Allgemeinen Antikorrosionslösungen für Luftentfeuchtungssysteme und im Besonderen Luftentfeuchtungslösungen, die ein Phosphonat-Antikorrosionsmittel enthalten.

Hintergrund der Erfindung

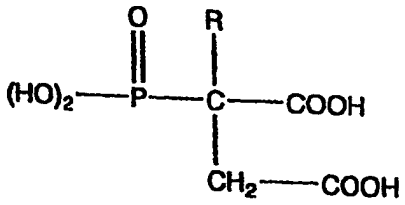
[0002] Alkalimetallhalogenidlösungen und ähniche Lösungen, wie beispielsweise Kalziumchloridlösungen oder deren Mischungen, werden in Entfeuchtungsverfahren und -systemen weitverbreitet verwendet. In einem typischen Luftentfeuchtungssystem wird die befeuchtete Luft, die aufbereitet werden soll, in ein Kühlungssystem geleitet. Die befeuchtete Luft fliesst anfänglich in einen Luftaufbereitungsbereich, in dem die Luft abgekühlt und daraufhin mit einer absorbierenden Lösung eines Alkalimetallhalogenids, wie etwa Lithiumchlorid, eines Erdalkalimetallhalogenids, wie etwa Kalziumchlorid, oder Mischungen davon in Kontakt gebracht wird. Die absorbierende Lösung entfernt Wasserdampf vom befeuchteten Luftstrom durch chemische Absorption, um einen Luftstrom mit der erwünschen relativen Feuchtigkeit zu liefern. Die verdünnte Lösung wird daraufhin in einen Regenerationsbereich geleitet, in dem die verdünnte Lösung konzentriert und daraufhin zum Luftaufbereitungsbereich des Systems zurückgeführt wird.

[0003] Unter schlechten Umweltbedingungen können im zu behandelnden Luftstrom Verunreinigungen, wie etwa Kohlendioxid, Schwefeloxidverbindungen (SO_x), Stickstoffoxide (NO_x) oder saure Dämpfe anwesend sein. Diese Bedingungen können den pH der absorbierenden Lösung negativ beeinflussen, d.h. reduzieren, was in einer sauren Lösung resultiert. Unter sauren Bedingungen wird die absorbierende Lösung zunehmend korrosiv gegen die metallischen Materialien der Maschine, wie etwa Kohlenstoffstahl, welcher zur Konstruktion der Entfeuchtungsanlage verwendet wird. US-A-5292455 betrifft ein Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metalloberflächen in Kontakt mit Kalziumchlorid-Sole.

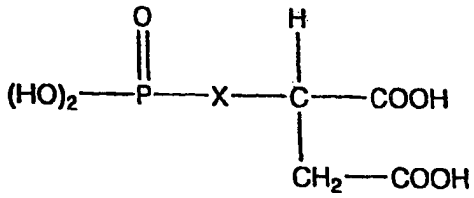
[0004] In der gegenwärtigen Praxis in der Industrie werden Molybdat-, Chromat- oder Silicat-Anionen oder deren Salze als Korrosionsschutzmittel verwendet. JP-A-09280683 und Patent Abstracts of Japan (Band 1998, Nr. 02) beziehen sich auf eine absorbierende Lösung, die Li-Iodid und Li-Molybdänat enthalten. US-A-6 024 892 bezieht sich auf eine absorbierende Lösung für geschlossene oder offene Systeme. Da die Entfeuchtungssysteme offene Systeme sind, werden neue, umweltfreundliche und verbesserte Korrosionsschutzmittel für diese Systeme benötigt. Die Verwendung von Chromat ist aufgrund ihrer ökologischen Bedenklichkeit beschränkt. Während einfache Alkalimetallmolybdatsalze umweltverträglicher sind, haben diese in mit Luft durchsetzten Lösungen eine beschränkte Solubilität. Silicate zeigen in diesen Lösungen auch eine beschränkte Solubilität.

Zusammenfassung der Erfindung

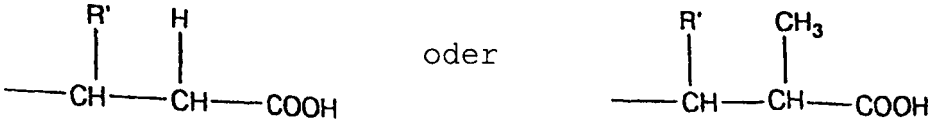
[0005] Die vorliegende Erfindung stellt absorbierende Lösungen zur Verfügung, die ein oder mehrere Phosphonocarbonsäure-Korrosionsschutzmittel enthalten und die für Luftentfeuchtungsanwendungen geeignet sind, wobei die besagten Phosphonocarbonsäureverbindungen der Formel



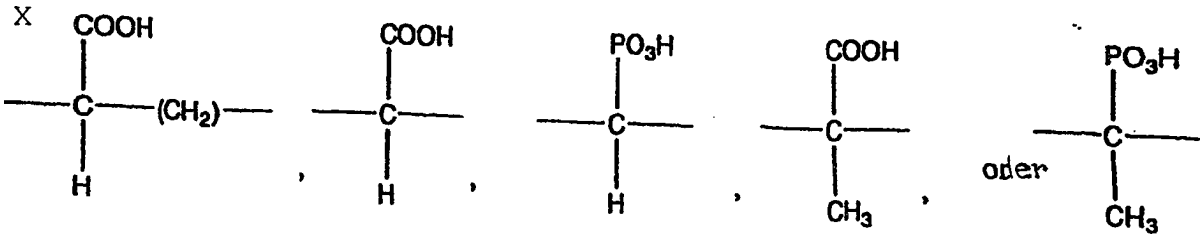
oder



enthalten, in denen:
R ein Wasserstoff-, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyl-Rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, ein Aryl, Cycloalkyl oder Aralkyl-Rest oder der Rest



R' ein Wasserstoff-, Alkyl-Rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder ein Carboxyl-Rest ist; und



ist.

[0006] Die Lösungen können im Vergleich zu konventionell verwendeten Korrosionsschutzmitteln während wiederholter Entfeuchtungszyklen in geschlossenen oder offenen Systemen einen vergleichbaren oder verbesserten Anti-Korrosionsschutz anbieten. Zusätzlich können die Lösungen der Erfindung umweltverträglicher sein. Des Weiteren können die Phosphonate in relativ geringen Mengen verwendet werden, typischerweise in einem Bereich von ca. 0.0005 bis ca. 0.20 Gewichtsprozent, und immer noch einen hohen Grad an Korrosionsschutz gewährleisten, sogar für Entfeuchtungslösungen mit hohen Halogenidkonzentrationen.

[0007] Die Lösungen der Erfindung können auch ein oder mehrere Pufferagenzien enthalten, um pH-stabile, absorbierende Lösungen zur Verfügung zu stellen, die für Luftentfeuchtungsanwendungen nützlich sind. Die absorbierenden Lösungen können anorganische Puffer, wie etwa Bor-enthaltende Pufferagenzien enthalten. Die absorbierenden Lösungen können alternativ dazu organische biologische Puffer, wie etwa Aminopolyole und/oder organische Sulphonsäure-Pufferagenzien enthalten. Die absorbierenden Lösungen können ebenso Mischungen der anorganischen und/oder organischen Pufferagenzien enthalten. Die resultierenden Lösungen können über wiederholte Fluidentfeuchtungszyklen hin einen stabilisierten pH aufzeigen, selbst für Fluidströme, welche mit Kohlendioxid, Schwefeloxidverbindungen (SO_x), Stickstoffoxiden (NO_x), sauren Dämpfen und dergleichen kontaminiert sind.

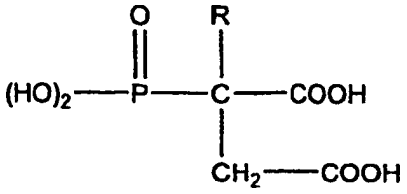
Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0008] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden vollständiger im Zusammenhang mit veranschaulichen-

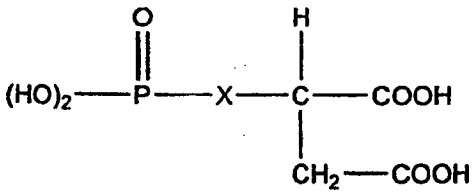
den Ausführungsformen der Erfindung beschrieben, die derart angegeben sind, dass die vorliegende Offenbarung vollständig und komplett sein wird und dem Fachmann den Schutzbereich der Erfindung in vollem Ausmasse vermitteln wird. Allerdings ist es selbstverständlich, dass diese Erfindung in vielen verschiedenen Formen ausgeführt werden kann und nicht als auf die hier beschriebenen und veranschaulichten spezifischen Ausführungsformen beschränkt ausgelegt werden soll. Obschon spezifische Begriffe in der folgenden Beschreibung verwendet werden, dienen diese Begriffe lediglich dem Zwecke der Illustration und sind nicht dazu bestimmt, den Schutzbereich der Erfindung zu definieren oder zu beschränken.

[0009] Beispielhafte Phosphonat-Korrosionsschutzmittel beinhalten ohne Beschränkung Phosphonocarbonsäuren, Aminophosphonate, Acylierungsprodukte der Phosphorsäure, Phosphonoessigsäure und dergleichen, sowie Mischungen davon.

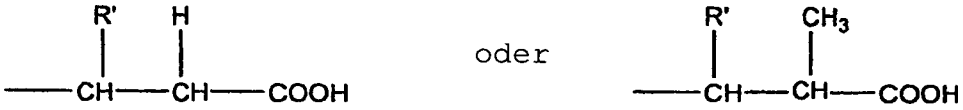
[0010] Beispielhafte Phosphonocarbonsäuren, beinhaltend z.B. Verbindungen der Formel



oder

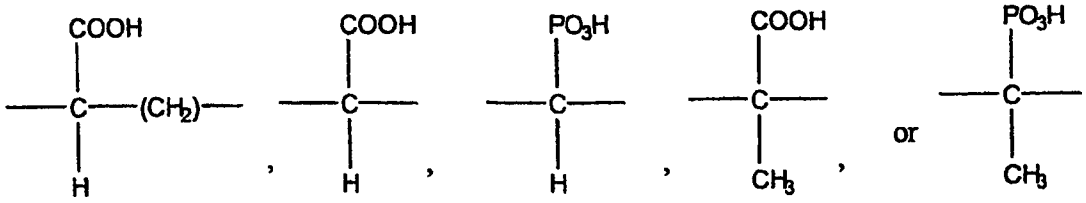


in welchen:
R ein Wasserstoff-, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyl-Rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, ein Aryl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-Rest oder die Reste



R' ein Wasserstoff-, Alkyl-Rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder ein Carboxyl-Rest ist; und

X

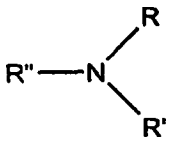


ist.

[0011] Geeignete Phosphonocarbonsäuren beinhalten ohne Beschränkung α-Methylphosphonobernsteinsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, α-Allylphosphonobernsteinsäure, α-p-Chlorophenylphosphonobernsteinsäure, α-Propargylphosphonobernsteinsäure, α-Benzylphosphonobernsteinsäure, α-Cyclohexylphosphonobernsteinsäure, 2-Phosphono-3-(α-methylcarboxymethyl)hexan-1,2,4-tricarbonsäure, 2,2-Diphosphonobutan-3,4-dicarbonsäure und dergleichen, sowie Mischungen davon.

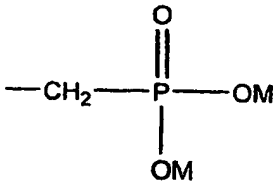
[0012] Beispielhaft Aminophosphonate beinhalten z.B. Verbindungen mit einer Methylphosphonsäure oder einem Alkalimetall oder Ammoniumsalz davon, welches an ein Stickstoffatom gebunden ist. Solche Verbindun-

gen können allgemein durch die Formel

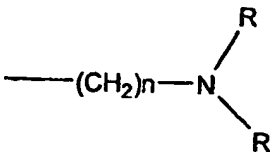


beschrieben werden, in der:

R

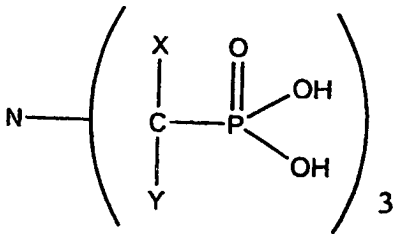


ist,
R' R oder $-CH_2CH_2OH$ ist; und
R" R, $-CH_2CH_2OH$ oder



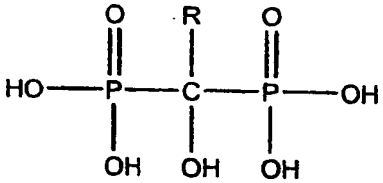
in der M Wasserstoff, NH_4, ein Alkalimetall oder eine Kombination davon ist und n 1, 2 oder 3 ist.

[0013] Weitere beispielhafte Aminophosphate beinhalten ohne Beschränkung Aminotri(niedrige Alkylidenphosphonsäuren) oder deren wasserlösliche Salze, wie durch die Formel



definiert, in der X und Y Wasserstoff oder ein niedriges Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt. Illustrative Verbindungen beinhalten Amino-Tri(Methylphosphonsäure)$N(CH_2P(O)(OH)_2)_3$;
Amino (triethylidenphosphonsäure) $(N((CH_3)CHP(O)(OH)_2)_3$;
Aminotri(isopropylidenphosphonsäure) $(N((CH_3)(CH_3)CP(O)(OH)_2)_3$ und dergleichen, sowie Mischungen davon.

[0014] Beispielhafte Acylierungsprodukte der Phosphorsäure beinhalten z.B. Verbindungen der Formel



in der R ein Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist; ein Alkalimetall-, Ammonium- und Ethanolaminsalze davon ist; und Mono- und Dialkylester davon mit Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol ist.

[0015] Beispielhafte Phosphonate beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf 2-Hydroxyphosphonoessigsäure (HPA), Tris-Aminophosphonsäure (AMP), 1,1-Hydroxyethylidin-Diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (ENTP), Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure (HMTP),

Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (PBTC) und dergleichen, sowie Mischungen davon.

[0016] Diese und weitere Phosphonate sind im technischen Gebiet wohl bekannt und in US-Patent Nr.n 3,214,454; 3,278,446; 3,336,221; 4,026,815; 3,959,360; 3,366,675; und 4,689,200 beschrieben, von denen die gesamte Offenbarung hiermit unter Bezugnahme aufgenommen wird. Die Phosphonate können in einer Menge von ca. 0.0005 bis ca. 0.20 Gewichtsprozent, vorzugsweise von ca. 0.0025 bis ca. 0.050 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung anwesend sein.

[0017] Die Phosphonatkorrosionsschutzmittel werden in üblichen Mengen zu absorbierenden Lösungen hinzugefügt, die wenigstens ein Alkalimetallhalogenid, wie etwa Lithiumchlorid, ein Erdalkalimetallhalogenid, wie etwa Kalziumchlorid, oder eine Mischung davon beinhaltet. Eine beispielhafte Alkalimetallhalogenidlösung beinhaltet Alkalimetallhalogenid in einer Menge von ca. 10 bis ca. 45 Gewichtsprozent, vorzugsweise ca. 20 bis ca. 40 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

[0018] Vorzugsweise beinhaltet die Lösung weiter wenigstens ein Pufferagens, um den pH der Entfeuchtungslösung über wiederholte Fluidentfeuchtungszyklen hin zu stabilisieren, selbst für Fluidströme, welche mit Kohlendioxid, Schwefeloxidverbindungen (SO_x), Stickstoffverbindungen (NO_x), sauren Dämpfen und dergleichen kontaminiert sind. Die absorbierenden Lösungen können anorganische Puffer, wie etwa ein Bor-enthaltendes Pufferagens, beinhalten. Die absorbierenden Lösungen können alternativ dazu organische biologische Puffer, wie etwa Aminopolyole und/oder organische Sulphonsäure-Pufferagenzien beinhalten. Die absorbierenden Lösungen können auch Mischungen der anorganischen und/oder organischen Pufferagenzien beinhalten.

[0019] Das Bor-enthaltende anorganische Pufferagens wird aus Bor enthaltenden Verbindungen ausgewählt, die Bor-Ionen in der absorbierenden Lösung zur Verfügung stellen können.

[0020] Beispielhafte Bor-enthaltende anorganische Pufferagenzien beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf Lithiumtetraborat und -methaborat, Natrium- und Kaliumborate, Borsäure und dergleichen, sowie Mischungen davon. Beispielhafte Aminopolyole beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf lineare oder verzweigte C_1 bis C_3-Aminopolyole, in welchen ein oder mehrere Kohlenstoffatome davon einen C_1- bis C_6-Alkylsubstituenten beinhalten können, wobei diese Substituenten wiederum weiter eine oder mehrere Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen beinhalten können. Beispielhafte Aminopolyole beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf Aminomethylpropan, Aminomethylpropanol, Mischungen davon und dergleichen.

[0021] Beispielhafte organische Sulphonsäure-Pufferagenzien beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf Verbindungen der Formel R-SO_3H, in der R lineare, verzweigte oder zyklische C_1- bis C_{10}-Alkylsubstituenten sein kann, wobei die Substituenten eine oder mehrere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen und/oder heterozyklische C_5- bis C_{10}-Ringe mit O- und/oder N-Atomen enthalten kann. Exemplarische organische Sulphonsäuren beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf Aminopropan, Sulphonsäure, die Puffer Tris, Bis-tris und Bis-tris-Propan, die kommerziell beispielsweise von ICN Pharmaceuticals erhältlich sind, sowie Mischungen davon und dergleichen.

[0022] Mischungen anorganischer und organischer Puffer, wie sie hier beschrieben werden, können auch verwendet werden.

[0023] Das anorganische Pufferagens kann in einer Menge anwesend sein, die ausreichend ist, in der Lösung Bor in Mengen im Bereich von ca. 0.03 bis ca. 1.0 Gewichtsprozent, vorzugsweise ca. 0.03 bis ca. 0.3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, zur Verfügung zu stellen. Das organische Pufferagens kann in Mengen im Bereich von ca. 0.7 bis ca. 10.0 Gewichtsprozent, vorzugsweise ca. 0.7 bis ca. 5.0 Gewichtsprozent, auch bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, anwesend sein. Solche Lösungen können eine wesentliche Pufferkapazität gewährleisten und gewährleisten auch eine gewisse Korrosionsresistenz, beispielsweise für Kohlenstoffstähle bei Temperaturen der absorbierenden Lösung von bis zu ca. 300°F unter belüfteten Bedingungen. Somit sind trotz der Anwesenheit von Verunreinigungen, wie etwa Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Stickstoffoxid, sauren Dämpfen und dergleichen, die Lösungen in der Lage, den pH davon über wiederholte Fluidentfeuchtungszyklen hin zu stabilisieren, beispielsweise von ca. 7 bis ca. 9.5.

[0024] Die Lösungen der Erfindung können auch weitere Korrosionsinhibitoren beinhalten, die in der Industrie üblicherweise verwendet werden, wie beispielsweise, aber nicht beschränkt auf Alkalimetallsalze von Molybdat-, Chromat- und Silicatanionen sowie Mischungen davon, obschon solche Agenzien nicht benötigt werden.

Die Lösungen können auch weitere Korrosionsschutzmittel enthalten, wie etwa Heteropolykomplexanionen von Übergangsmetallelementen, vorzugsweise Phosphomolybdaten, wie beispielsweise in der PCT-Veröffentlichung WO 97/49842 beschrieben wird, deren gesamte Offenbarung hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0025] Die Heteropolykomplex-Anionen der Übergangsmetallelemente, die in der Erfindung nützlich sind, können allgemein als Salze des Koordinationstyps und freie Säuren mit einem komplexen Anionen von hohem Molekulargewicht beschrieben werden. Die Heteropolykomplex-Anionen beinhalten als Liganden oder komplexierendes Agens wenigstens ein Übergangsmetallatom, welches als Ion in Lösung korrosionsverhindernde Eigenschaften zeigt. Auch die Heteropolykomplexanionen, die in der Erfindung nützlich sind, sind vorzugsweise in Alkalimetallhalogenidlösungen, wie etwa Lithiumchloridlösungen, im Wesentlichen vollständig löslich, um die Konzentration der korrosionsverhindernden Ionen in Lösung zu maximieren. Die Heteropoly-Anionen enthalten komplexierte Übergangsmetallatome (wie etwa Mo). Deshalb können die gelösten Heteropoly-Anionen einen höheren Grad an Übergangsmetall-Anion (Mo-Anion) im Vergleich zu einfachen Übergangsmetalloxiden, wie etwa Molybdate, wie Lithiummolybdat, in einer Lösung zur Verfügung stellen.

[0026] Solche Komplexe können allgemein durch die folgenden Formeln dargestellt werden:
$[X_aM_bO_c]^{-n}$,
$[X_aZ_dM_bO_c]^{-n}$,
$[X_aZ_dM_bO_cH_e]^{-n}$, $[X_aM_bO_c(OH)_f]^{-n}$, und $[X_aZ_bM_bO_c(OH)_f]^{-n}$
in der:
X und Z zentrale Heteroatome der Gruppen I bis VIII des Periodensystems sind;
der Wert von a variiert und 1 oder 2 ist; der Wert von d variiert und eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist;
M_bO_c, $M_bO_cH_e$, und $M_bO_c(OH)_f$ Oxoanionen sind, in welchen M ein Übergangsmetallelement ist, der Wert von b abhängig von der Anzahl im Oxoanion anwesenden Übergangsmetellatomen variiert und eine ganze Zahl von 5 bis 22 sein kann, vorzugsweise 6 bis 12; der Wert von c abhängig von der Anzahl Sauerstoffatomen, die im Oxoanion anwesend sind, welches an das Übergangsmetall angehängt ist, variiert und auch im Stande ist, einzigartige strukturelle Gruppen mit dem Zentralatom zu bilden, und eine ganze Zahl von 20 bis 70 ist, vorzugsweise von 24 bis 40; der Wert von e variiert (im reduzierten Heteropolyanion z.B. variiert der Wert von e abhängig von der Reduktion des Heteropolyanions) und eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist; und der Wert von f variiert und eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; und
n die Ladung des Anions und die Summe der Ladungen von X, Z, M, 0, H und OH ist.

[0027] Obschon die obigen Formeln allgemeine Darstellungen der Heteropolykomplex-Anionen sind, die in der Erfindung nützlich sind, sind weitere Verbindungen auch enthalten, wie dies vom Fachmann anerkannt wird. In einigen Heteropolykomplex-Anionen, dargestellt durch diese Formeln, sind zusätzlich zu den O-Atomen auch H-Atome berichtet worden. Jedes der verschiedenen Heteropolykomplex-Anionen, die im Gebiet der Technik bekannt sind, kann in der Erfindung verwendet werden, einschliesslich der Verbindungen, die von G.A. Tsigdinos, Topics Curr. Chem., Band 76, 5–64 (1978) und D.L. Kepert, Comprehensive Inorganic Chemistry (A.F. Trofman et al.) Oxford: Pergamon Press, Band 4, S. 607 (1973) beschrieben wurde, deren gesamte Offenbarung hiermit unter Bezugnahme aufgenommen wird.

[0028] Hinsichtlich des zentralen Atoms oder Heteroatoms X können über 40 verschiedene Elemente (sowohl Metalle als auch Nicht-Metalle) der Gruppen I bis VIII des Periodensystems als Zentralatome in verschiedenen Heteropolykomplex-Anionen fungieren. Beispielsweise kann X ein Element sein, welches aus den Gruppen IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB, IIIA, IVA und VA des Periodensystems ausgewählt ist. Beispielhafte Zentralatome beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf Ionen von Phosphor, Silicium, Mangan, Arsen, Bor, Eisen, Tellur, Kupfer, Zink, Aluminium, Zinn, Zirkonium, Titan, Vanadium, Antimon, Wismut, Chrom, Gallium, Germanium und dergleichen.

[0029] M ist ein 2–18 hexavalentes Übergangsmetallelementatom, welches eines oder mehrere Zentralatome X umgibt. Das Übergangsmetallatom M wird aus denjenigen Elementen ausgewählt, welche als Ionen in Lösung einen korrosionsverhindernden Effekt in Absorptionsgefriersystemen liefern. Vorzugsweise leitet sich das Übergangsmetallelement M im Oxoanion von Molybdat oder Wolframat ab. Weitere Übergangsmetallelemente können, in der Formel als Z dargestellt, anwesend sein, wie z.B., aber nicht beschränkt auf ein Element ausgewählt aus den Gruppen IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB, IIB, IIIA, IVA und VA des Periodensystems. Beispielhafte Elemente beinhalten ohne Beschränkung Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Vanadium, Niobium, Tantal, Gallium, Germanium, Arsen, Antimon, Wismut, Tellur und dergleichen und weitere Übergangselemente.

[0030] Beispielhafte Heteropolykomplexanionen beinhalten, sind aber nicht beschränkt auf Phosphomolyb-

date, wie z.B., aber nicht limitierte auf $[PMo_{12}O_{40}]^{-3}$, in der P^{+5} das Zentralatom oder Heteroatom ist, $[PMo_{10}V_2O_{40}]^{-5}$ und dergleichen; Siliciummolybdate, wie z.B., aber nicht limitiert auf $[SiMo_{11}NiO_{40}H_2]^{-6}$, in der Si^{+4} das Zentralatom ist; Manganmolybdate, wie z.B., aber nicht beschränkt auf $[MnMo_9O_{32}]^{-6}$ in der Mn^{+4} das Zentralatom ist; Siliciumwolframate, wie z.B., aber nicht beschränkt auf $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$, in der Si^{+4} das Zentralatom ist; Tellurmolybdate, wie z.B., aber nicht beschränkt auf $[TeMo_6O_{24}]^{-6}$, in der Te^{+6} das Zentralatom ist; Arsenmolybdate, wie z.B., aber nicht beschränkt auf $[AsMo_9O_{32}]^{6}$, in der As^{+5} das Zentralatom ist; Manganniobiate, wie z.B., aber nicht beschränkt auf $[MnNb_{12}O_{36}]^{-12}$, in der Mn^{+4} das Zentralatom ist, und dergleichen sowie Mischungen davon. Gegenwärtig bevorzugte Heterepolykomplex-Anionen sind Phosphomolybdate.

[0031] Die Heteropolykomplex-Anionen, die strukturell charakterisiert worden sind, können in breite Gruppen aufgeteilt werden, abhängig von der Heteroatom[X], Übergangsmetallatom[M]-Stöchiometrie und von der Koordinationszahl des Heteroatoms (d.h. der Anzahl Punkte, an welchen M an das Heteroatom im Komplex gebunden ist). Die Heteropolykomplex-Anionen können nach dem Zahlenverhältnis der Zentralatome zu den peripheren Molybdän-Atomen oder anderen solchen Atomen zugeordnet werden. Beispielsweise zeigen die verschiedenen Typen bekannter Heteropolykomplex-Anionen von Molybdat das folgende X:M-Verhältnis mit einem oder mehreren Zentralatomen: X:M=1:12, 1:11, 1:10, 1:9, 1:6, 2:10, 2:17, 2:5, 4:12, 1m:6m (m unbekannt) und 1:1 Heteropolykomplex-Anionen. Die bekannten Wolframate beinhalten alle der obigen zusätzlich zu 2:18, 2:17 und 2:4:18.

[0032] Solche Komplexe können in einer Menge von ca. 0.02 bis ca. 0.3 Gewichtsprozent, vorzugsweise ca. 0.05 bis ca. 0.2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, anwesend sein.

[0033] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden nichtbeschränkenden Beispiele weiter veranschaulicht.

BEISPIEL 1

[0034] Korrosionstests wurden auf Kohlenstoffstahl-Abschnitten mit Lithiumchloridlösungen enthaltend Li_2MoO_4 als Korrosionsschutzmittel mit und ohne Puffer durchgeführt. Die Resultate sind unten in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Korrosionsrate von Kohlenstoffstahl in 25 Gew.% LiCl-Lösung

(110° F, belüftet, Umgebungsdruck)

Additiv	Korrosionsrate (mils (0.025 mm) pro Jahr)*
keines	10.6
Li_2MoO_4(250ppm)	5.2
PBTC (200 ppm) und Puffer **	2.6

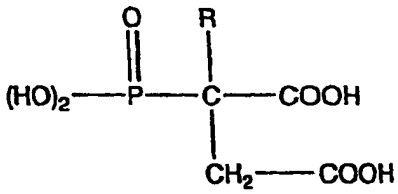
* = 30 Tage

** = B = 0,2 Prozent

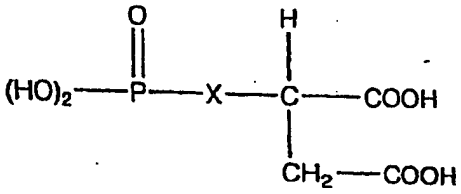
Patentansprüche

1. Eine absorbierende Lösung zum Entfeuchten befeuchteter Fluidströme, welche wenigstens ein Alkali-

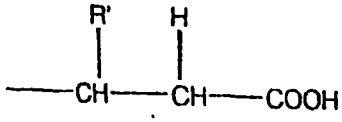
metallhalogenid, wenigstens ein Erdalkalimetallhalogenid oder eine Mischung davon in einer Menge im Bereich von 10 bis 45 Gewichtsprozent und wenigstens ein Phosphonocarbonsäure-Korrosionsschutzmittel enthält, in der die Phosphonocarbonsäuren Verbindungen der Formeln



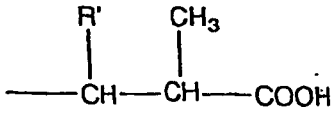
oder



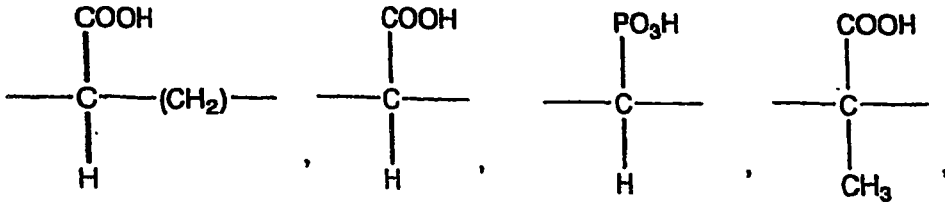
beinhalten, in denen:
R ein Wasserstoff, ein Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyl-Rest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, ein Aryl-, ein Cycloalkyl- oder ein Aralkyl-Rest ist, oder der Rest



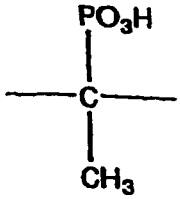
oder



R' Wasserstoff, ein Alkyl-Rest mit bis zu vier Kohlenstoffatomen oder ein Carboxyl-Rest ist und X



oder



ist.

2. Die Lösung nach Anspruch 1, in der die Phosphonocarbonsäure eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus α-Methylphosphonobernsteinsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, α-Allylphosphonobernsteinsäure, α-p-Chlorophenylphosphonobersteinsäure, α-Propargylphosphonobernsteinsäure, α-Benzylphosphonobersteinsäure, α-Cyclohexylphosphonobersteinsäure, 2-Phosphono-3-(α-methyl-carboxymethyl)-hexan-1,2,4-tricarbonsäure, 2,2-Diphosphonobutan-3,4-dicarbonsäure und Mischungen davon.

3. Die Lösung von Anspruch 1, in der die Phosphonocarbonsäure 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (PBTC) ist.

4. Die Lösung nach Anspruch 1, in der die Lösung die Phosphonocarbonsäure in einer Menge im Bereich von ca. 0.0005 bis ca. 0.2 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung enthält.

5. Die Lösung nach Anspruch 4, in der die Lösung die Phosphonocarbonsäure in einer Menge im Bereich von ca. 0.0025 bis ca. 0.05 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung enthält.

6. Die Lösung nach Anspruch 1, in der das wenigstens eine Alkalimetallhalogenid, das wenigstens eine Erdalkalimetallhalogenid oder die Mischung davon Lithiumchlorid beinhaltet.

7. Die Lösung nach Anspruch 1, weiter beinhaltend wenigstens ein anorganisches oder organisches Pufferagens oder eine Mischung davon, welches fähig ist, den pH der Lösung während wiederholter Entfeuchtungszyklen zu stabilisieren.

8. Die Lösung nach Anspruch 7, in der das anorganische Pufferagens ein borhaltiges Pufferagens ist.

9. Die Lösung nach Anspruch 8, in der das borhaltige Pufferagens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithiumtetraboratverbindungen, Lithiummetaborat, Natriumborat, Kaliumborat, Borsäure und Mischungen davon.

10. Die Lösung nach Anspruch 9, in der das borhaltige Pufferagens eine Lithiumtetraboratverbindung ist.

11. Die Lösung nach Anspruch 7, in der das organische Pufferagens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminopolyolen, organischen Sulfonsäuren und Mischungen davon.

12. Die Lösung nach Anspruch 11, in der das organische Pufferagens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminomethylpropan, Aminopropansulfonsäure, Aminomethylpropanol, Tris, Bis-Tris, Bis-Tris-Propan und Mischungen davon.

13. Die Lösung nach Anspruch 12, in der das organische Pufferagens ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tris, Bis-Tris, Bis-Tris-Propan und Mischungen davon.

14. Die Lösung nach Anspruch 7, in der die Lösung anorganisches Pufferagens in einer Menge von ca. 0.03 bis ca. 1.0 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung enthält.

15. Die Lösung nach Anspruch 14, in der die Lösung anorganisches Pufferagens in einer Menge von ca. 0.03 bis ca. 0.3 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung enthält.

16. Die Lösung nach Anspruch 7, in der die Lösung organisches Pufferagens in einer Menge von ca. 0.7 bis ca. 10.0 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung enthält.

17. Die Lösung nach Anspruch 16, wobei die Lösung organisches Pufferagens in einer Menge von ca. 0.7 bis ca. 5 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung enthält.

18. Die Lösung nach Anspruch 1, wobei die Lösung weiter wenigstens ein vor Korrosion schützendes Heteropolykomplex-Anion eines Übergangsmetallelementes enthält.

19. Die Lösung nach Anspruch 1, wobei die Lösung frei von Alkalimetallsalzen von Molybdat- und Chromat-Anionen ist.

20. Ein Verfahren zum Entfeuchten befeuchteter Fluidströme beinhaltend, dass eine Lösung zum Entfeuchten befeuchteter Fluidströme, welche wenigstens ein Alkalimetallhalogenid, wenigstens ein Erdalkalimetallhalogenid oder eine Mischung davon in einer Menge im Bereich von 10 bis 45 Gewichtsprozent und wenigstens ein Phosphonocarbonsäure-Korrosionsschutzmittel enthält, in einer Entfeuchtungsmaschine zirkuliert wird, wobei das Phosphonocarbonsäure-Korrosionsschutzmittel 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (PBTC) ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen