

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 454 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 05 G 3/00
C 23 F 11/06
C 05 C 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 05 G / 289 175 6	(22)	16.04.86	(45)	27.02.92
(71)	siehe (73)				
(72)	Doll, Hartmut, Dr. Dipl.-Chem.; Peuker, Rüdiger; Moser, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Kluge, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Lange, Heinz, Dipl.-Chem.; Friedrich, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Stickstoffwerke AG Wittenberg – Piesteritz, Straße der Neuerer 126, O - 4602 Wittenberg – Piesteritz, DE				
(54)	Verfahren zur Korrosionsinhibierung von Stickstoffflüssigdüngemitteln				

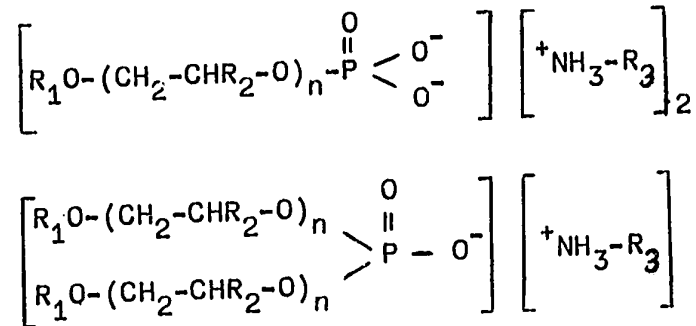
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsinhibierung von Stickstoffflüssigdüngemitteln, insbesondere Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösungen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, einen zuverlässigen Korrosionsschutz sowohl bei Transportvorgängen, z. B. in Pipelines als auch bei Lagervorgängen, z. B. in Tanks unter Verwendung von kostengünstigem C-Stahl zu erreichen. Erfindungsgemäß wird den Stickstoffflüssigdüngemitteln eine Stoffkombination, bestehend aus 40 bis 90 % Alkylphosphorsäuremono/diester, 3 bis 20 % Alkylammoniumverbindungen alkoxylierter Alkylphosphorsäuremono/diester, 5 bis 40 % Alkylbenzensulfonsäure und 3 bis 20 % mehrwertigen aliphatischen Alkoholen oder Polyalkoholen bzw. deren Derivaten, in Mengen von 50 bis 600 mg/l zugesetzt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Korrosionsinhibierung von Stickstoffflüssigdüngemittel, insbesondere Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß den Stickstoffflüssigdüngemittel eine Stoffkombination, bestehend aus
- 40 bis 90% Alkylphosphorsäuremono/diester mit einem C₈- bis C₁₀-Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt sein kann, wobei das molare Verhältnis Alkylphosphorsäuremono-:Alkylphosphorsäurediester 1:1 bis 10:1 beträgt
- 3 bis 20% eines Gemisches aus Alkylammoniumverbindungen alkoxylierter Alkylphosphorsäuremono/diester der allgemeinen Formel



in der

R₁ = Alkylreste mit 10 bis 20 C-Atomen oder Alkylphenolreste mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylkette

R₂ = H, CH₃, C₂H₅

R₃ = Alkylreste mit 1 bis 5 und 16 bis 18 C-Atomen, wobei das molare Verhältnis der kurzkettigen zu den langkettigen Alkylresten 1:1 bis 3:1 beträgt

n = Molzahl der angelagerten Alkylenoxide von 3 bis 20 bedeuten und das molare Phosphorsäuremono/diester-Verhältnis 1:3 bis 3:1 beträgt,

5 bis 40% Alkylbenzensulfonsäure mit C₁₀- bis C₁₃-Alkylresten

3 bis 20% mehrwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder Polyalkoholen und/oder deren Derivate

zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffkombination in Mengen von 50 bis 600 mg/l eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsinhibierung von Stickstoffflüssigdüngemitteln, insbesondere Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wäßrige Stickstoffflüssigdüngemittel bestehen vorzugsweise aus den Hauptkomponenten Ammoniumnitrat und/oder Harnstoff und/oder Ammoniak und Wasser. Sie besitzen gegenüber Werkstoffen geringer chemischer Beständigkeit eine hohe Korrosivität, die sich neben einem starken Materialangriff in einer starken Verfärbung der Düngemittellösung, besonders bei Verwendung von Kohlenstoffstahl, bemerkbar macht. Dies bedeutet neben einer Qualitätsminderung der Düngemittellösung durch Trübung und Verfärbung gleichzeitig eine Verschlechterung der Applikationseigenschaften durch Ausbildung von Ausfällungen und Ausflockungen der Korrosionsprodukte als Schlamm. Aufgrund der enormen Korrosivität werden für Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösungen entweder chemisch resistente Werkstoffe angewendet oder es werden bei Verwendung von Werkstoffen mit geringer chemischer Beständigkeit Korrosionsinhibitoren zugesetzt. Bekannte Korrosionsinhibitoren sind Dicyandiamid, Chromate und Dichromate, freies Ammoniak, Borate, Arsenverbindungen, Kupferverbindungen, Carbonate, Alkalimetallhydroxide, Ammoniumthiocyanat, Phosphate, Thiosulfate, Metallaminokomplexe, Glykonsäure, Ligninsulfonate. Dieser Korrosionsinhibitoren bewirken einen mehr oder minder guten Materialschutz bezüglich eines oberflächlichen Materialabtrages. Für den praktischen Einsatz sind sie aber entweder relativ teuer, z.T. toxisch, wirken nur in relativ hohen Konzentrationen oder neigen zum Schäumen der Düngemittellösung. Die bekannten Inhibitoren zeichnen sich weiterhin dadurch aus, daß sie eine bevorzugte Korrosionsschutzwirkung in ruhendem oder bewegtem Medium besitzen. Je nach der entsprechend vorherrschenden Technologie beim Umschlags- und Transportprozeß zum Kunden (Pipelines oder Tanklagerung und Kesselwagentransport) kann eine derartige Korrosionsinhibierung ausreichend sein. Sind aber in einer Technologie sowohl größere Transportvorgänge, z.B. durch Pipelines, als auch lange Lagerung, z.B. in Stapeltanks, notwendig, ist der

Korrosionsschutz unzureichend, da der Korrosionsschutz in ruhendem bzw. bewegtem Medium nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt und von den bisher bekannten Inhibitoren gleichzeitig nicht erbracht wird. Die Folge ist ein korrosiver Angriff entweder in den Pipelines oder den Lagertanks bzw. Transportbehältern mit den geschilderten negativen Qualitätsbeeinflussungen der Düngemittellösung.

Ziel der Erfindung

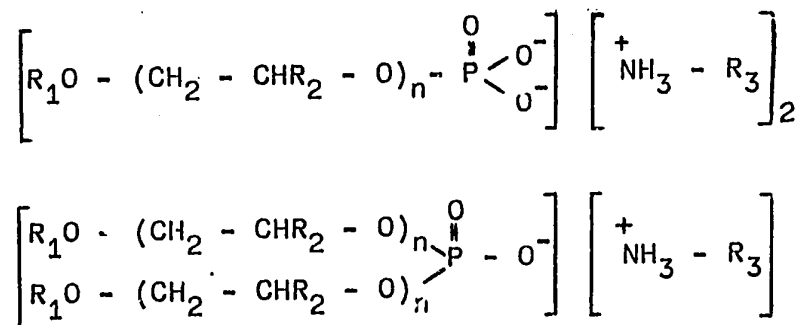
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Korrosionsinhibierung von Stickstoffflüssigdüngemitteln vorzuschlagen, das einen zuverlässigen Korrosionsschutz bei Transport- und Lagervorgängen von Stickstoffflüssigdüngemitteln gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Stoffkombination einzusetzen, die bei geringer Anwenderkonzentration eine hohe Inhibierungswirkung sowohl im ruhenden als auch im bewegten Medium zeigt, gut dosierbar ist und die Qualität des Stickstoffflüssigdüngers nicht negativ beeinflusst.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß den Stickstoffflüssigdüngemitteln eine Stoffkombination, bestehend aus 40 bis 90%, vorzugsweise 60 bis 80%, Alkylphosphorsäuremono/diester, mit einem C₆- bis C₁₀-Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt sein kann, wobei das molare Verhältnis Alkylphosphorsäuremono-:Alkylphosphorsäurediester = 1:1 bis 10:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 4:1, beträgt

3 bis 20%, vorzugsweise 5 bis 10%, eines Gemisches von Alkylammoniumverbindungen alkoxylierter Alkylphosphorsäuremono/diester der allgemeinen Formel



in der

R₁ = Alkylreste mit 10 bis 20 C-Atomen oder Alkylphenolreste mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylkette

R₂ = H, CH₃, C₂H₅

R₃ = Alkylreste mit 1 bis 5 und 16 bis 18 C-Atomen, wobei das molare Verhältnis der kurzkettigen zu den langkettigen Alkylresten 1:1 bis 3:1 beträgt

n = Molzahl der angelagerten Alkylenoxide von 3 bis 20

bedeuten, wobei das molare Phosphorsäuremono/diester-Verhältnis 1:3 bis 3:1 beträgt.

5 bis 40%, vorzugsweise 10 bis 20% Alkylbenzonsulfonsäure (C₁₀- bis C₁₃-Alkylrest)

3 bis 20%, vorzugsweise 5 bis 10%, mehrwertigen aliphatischen Alkoholen und/oder Polyalkoholen, wie Propandiole, Butandiole, Hexandi- und -triole, Trishydroxymethylpropan, Polyalkylenglykole und/oder deren Derivate wie Alkylpolyalkylenglykole u. ä.

zugesetzt wird.

Die beschriebene Stoffkombination bewirkt im Konzentrationsbereich von 50 bis 600 mg/l, vorzugsweise 80 bis 300 mg/l, Stickstoffflüssigdüngemitteln einen sehr guten Korrosionsschutz sowohl bei Transportvorgängen, z. B. in Pipelines als auch bei Lagervorgängen, z. B. in Tanks. Sie läßt sich mit handelsüblichen Dosiereinrichtungen in einfacher Weise in die Düngemittellösung dosieren. Dabei tritt keine negative Beeinflussung der Qualität der Düngemittellösung auf. Die Erfindung soll an nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

In einen Ammoniumnitrat-Harnstoffflüssigdünger der Zusammensetzung 30% Harnstoff, 40% Ammoniumnitrat, 30% Wasser und Spuren freien Ammoniaks wurden nach Zumischung der entsprechenden Zusatzstoffe Kohlenstoffstahlbleche der Güte St 38 abwechselnd einer Ruhe- bzw. Bewegungsphase (Drehbewegung mit 1 m/s) unterzogen, um die Praxisbedingungen eines Transports bzw. einer Lagerung zu simulieren. Insgesamt befanden sich die Probenbleche bei Raumtemperatur 48 Stunden in Bewegung und 144 Stunden in Ruhe.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Zusatzstoffe wurde über die Gewichtsänderung der Probe der lineare Abtrag V_L bestimmt. Der Schutzwert wurde nach

$$S = 100 \times \frac{V_L \text{ ohne Zusatzstoff} - V_L \text{ mit Zusatzstoff}}{V_L \text{ ohne Zusatzstoff}}$$

berechnet.

Die Beurteilung der Trübungs- und Verfärbungserscheinungen als Maß der Qualitätsbeeinflussung der Düngerlösung erfolgte durch Messung der Lichtdurchlässigkeit der Ammoniumnitrat-Harnstoffflüssigdüngerprobe bei 400 µm in 5-cm-Küvetten.

Zusatzstoff stoff	Konzentration d. Zusatzstoffes in mg/l	V _L in mm/s	S in %	Licht- durchlässigkeit in %
ohne Zusatz	—	2,35	0	2
A	1 000*	0,23	90	62
B	750*	1,08	54	53
C	200	0,25	89	78
D	200	0,96	59	55
E	200	0,28	88	74
F	200	0,04	98	92

* Konzentration entsprechend der in der Praxis angewendeten Aufwandmenge

Die Versuche A und B dienen als Vergleichsversuche und charakterisieren den bekannten Stand der Technik. Die Versuche C bis E dienen zum Nachweis des Kombinationseffektes der erfindungsgemäßen Lösung.

A Diammonphosphat

B Ligninsulfonat

C 2-Ethylhexylphosphorsäuremono/diester-Gemisch mit einem Phosphorsäuremono/diester-Verhältnis von 5:3

D Butyl-/Octadecylammoniumalkylpolyglykoetherphosphorsäuremono/diester

– molares Butyl-/Octadecylammonium-Verhältnis 2:1

– Alkylkette C₁₀ bis C₁₆

– Ethoxylierungsgrad n = 9

– Phosphorsäuremono/diester-Verhältnis 2:1

E Dodecylbenzensulfonsäure

F Stoffkombination, bestehend aus 75 Ma.-% des Zusatzstoffes C, 6,5 Ma.-% des Zusatzstoffes D, 12 Ma.-% Dodecylbenzensulfonsäure und 6,5 Ma.-% Butandiol (1,3)