



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 134 365
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
16.06.87

(51) Int. Cl.¹ : **C 23 F 11/02, C 23 F 11/14**

(21) Numéro de dépôt : 83401611.5

(22) Date de dépôt : 03.08.83

(54) Composition inhibitrice de corrosion pour protéger les surfaces métalliques d'installations utilisant de l'eau comme fluide thermique ou énergétique, procédé pour protéger lesdites surfaces.

(43) Date de publication de la demande :
20.03.85 Bulletin 85/12

(45) Mention de la délivrance du brevet :
16.06.87 Bulletin 87/25

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
DE-B- 1 288 402
US-A- 2 882 171
US-A- 2 956 889
US-A- 3 860 430
US-A- 4 206 172
MATERIALS PERFORMANCE, vol. 20, no. 5, mai 1981,
pages 46-49, National Association of Corrosion Engi-
neers, Houston, Texas, US W.L. TRACE: "Condensate
corrosion inhibition - A novel approach"
Le dossier contient des informations techniques pré-
sentées postérieurement au dépôt de la demande et
ne figurant pas dans le présent fascicule.

(73) Titulaire : UNION CHIMIQUE ET INDUSTRIELLE DE
L'OUEST S.A. Société anonyme dite:
24 Boulevard de Strasbourg
F-75010 Paris (FR)

(72) Inventeur : Moran, Francis
145 rue de Belleville
F-75019 Paris (FR)

(74) Mandataire : Clisci, Serge et al
S.A. FEDIT-LORIOT CONSEILS EN PROPRIETE
INDUSTRIELLE 38, avenue Hoche
F-75008 Paris (FR)

EP 0 134 365 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a trait à une nouvelle composition inhibitrice de corrosion, en tant que produit industriel nouveau, pour protéger les surfaces d'installations utilisant l'eau comme fluide thermique ou énergétique en particulier vis-à-vis de O_2 et de CO_2 dissous de CO_2 libéré lors du chauffage de l'eau et de H_2CO_3 formé lors de la condensation de l'eau. Elle concerne également le procédé de traitement pour protéger lesdites surfaces au moyen de ladite composition inhibitrice de corrosion.

La nouvelle composition inhibitrice convient pour protéger les installations qui utilisent de la vapeur sèche, de la vapeur humide, de l'eau surchauffée et de l'eau chaude. Elle est particulièrement intéressante pour les circuits qui comprennent un générateur de vapeur sèche ou humide, ou un générateur d'eau surchauffée.

Par eau surchauffée on entend de l'eau liquide à une température supérieure à $100^\circ C$ sous pression. Par eau chaude on entend de l'eau liquide à une température inférieure à $100^\circ C$ et en général supérieure à $50^\circ C$.

On sait que, dans le passé, pour résoudre le problème de la corrosion par CO_2 et H_2CO_3 dans les installations qui comprennent un générateur de vapeur ou un générateur d'eau surchauffée, on a déjà proposé deux solutions techniques, à savoir, selon les termes utilisés par l'homme du métier :

1. La solution qui consiste à faire appel à une ou plusieurs « amines alcalinisantes », et
2. La solution qui consiste à faire appel à une ou plusieurs « amines filmantes ».

Par « amine alcalinisante » (en abrégé AA) ou « amine neutralisante » on entend une amine qui, au niveau de condenseur et d'une manière générale lors de la redissolution dans l'eau liquide du CO_2 qui a été libéré, donne un pH supérieur à 7 et de préférence un pH supérieur à 8 pour pallier l'inconvénient de la réaction $CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$ qui conduirait, selon les modalités opératoires usuelles, à un pH de 5-6 agressif vis-à-vis des surfaces métalliques notamment en fer, en acier ou en cuivre.

Parmi les substances AA on sait que l'on a déjà utilisé l'ammoniac, l'hydrazine, la cyclohexylamine, le 2-diéthylamino-1-éthanol, la morpholine, l'aniline, la benzylamine et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol. Or, il se trouve que ces amines exigent l'utilisation d'un matériel coûteux et quelquefois encombrant, des dosages et contrôles fréquents et, dans presque tous les cas, des purges relativement importantes par rapport à la production de vapeur ou d'eau surchauffée. On sait par ailleurs que les moyens AA peuvent être agressifs ou corrosifs. On sait en particulier que NH_3 et N_2H_4 sont agressifs, notamment en présence de O_2 , vis-à-vis du cuivre et des alliages renfermant du cuivre. On sait également, notamment de l'exposé intitulé « Erosion-corrosion dans les turbines à vapeur humide » fait par H. Keller et A. W. Schmitz au cours de la session N° 117 des 18 et 19 mars 1981 à Paris, du Comité Technique de la Société Hydrotechnique de France, que la morpholine présente des inconvénients importants. En particulier, pour avoir un pH supérieur à 9,5 il faut avoir recours à des concentrations élevées de l'ordre de 100 mg de morpholine pour 1 kg de vapeur.

Par « amine filmante » (en abrégé AF) on entend une amine aliphatique à longue chaîne qui, en se déposant sur les parois internes des installations métalliques où circule de l'eau liquide (par exemple les circuits de vapeur humide ou d'eau surchauffée, les dispositifs logés dans lesdits circuits — tels que notamment les turbines et les détendeurs —, les condenseurs, etc...) forme un film protecteur vis-à-vis des agents agressifs tels que O_2 et H_2CO_3 .

Le moyen AF, en fonction des quantités généralement utilisées, est faiblement basique et ne peut pas neutraliser l'acidité de H_2CO_3 , à la différence du moyen AA. De plus le moyen AF se distingue du moyen AA par un poids moléculaire plus élevé.

Parmi les substances AF on connaît les monoamines grasses, les polyamines grasses décrites dans FR-A-1 435 023, US-A-2 857 333, US-A-3 069 225, US-A-3 523 894, NL-B-100 963, EP-A-10 485 et EP-A-65 609, et les hydroxyalkylamines décrites dans FR-A-2 310 420. Or il se trouve que ces substances, qui ont aux doses élevées un effet anti-corrosif du fait de leur pouvoir filmogène, accélèrent la corrosion aux doses faibles (voir à cet effet page 2, lignes 11-15 de EP-A-65 609), et que, dans les meilleures conditions d'emploi, lesdites substances en association avec un agent dispersant présentent l'inconvénient de conduire à une inhibition insuffisante de la corrosion aqueuse. De plus, le moyen AF même en association avec un dispersant tensioactif encrasse les purgeurs.

On connaît par ailleurs de US-A-3 860 430, DE-B-1 288 402 et US-A-2 956 889 des associations présentées comme moyens inhibiteurs de corrosion pour les circuits comprenant un générateur de vapeur et qui renferment (i) une amine alcalinisante ou neutralisante (telle que les cyclohexylamine, benzylamine, morpholine et diéthylaminoéthanol), (ii) une amine filmante appartenant à la famille des monoamines grasses (telle que les octadécylamine, laurylamine, amine de coco et amine de suif hydrogéné) et (iii), le cas échéant, un agent dispersant notamment une amine polyoxyalkylénée.

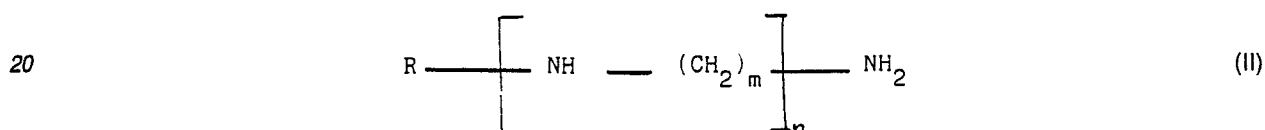
L'article de W. L. Trace, Materials Performance 20 (N° 5), pages 46-49, (1981), qui est postérieur aux documents US-A-3 860 430, DE-B-1 288 402 et US-A-2 956 889 précités, enseigne que (voir page 49, colonne de droite, 2ème alinéa et tableau 4) l'association amine neutralisante-amine filmante (où l'amine filmante est une monoamine grasse, l'octadécylamine) ne convient pas comme inhibiteur de corrosion à l'échelle industrielle, et préconise une association de deux amines neutralisantes (méthoxypropylamine et hydrazine).

Selon l'invention on préconise une nouvelle solution technique pour résoudre le problème de la protection vis-à-vis de la corrosion des surfaces métalliques d'installations utilisant de l'eau comme fluide thermique ou énergétique et comprenant un générateur de vapeur sèche, un générateur de vapeur humide, un générateur d'eau surchauffée ou un générateur d'eau chaude. Cette nouvelle solution technique repose sur l'utilisation simultanée d'un moyen AA et d'un moyen AF choisi parmi les polyamines grasses.

On vient en effet de trouver de façon surprenante que l'utilisation d'une association d'un moyen AA, et d'un moyen AF choisi parmi les polyamines de formule II ci-après permet de pallier les inconvénients sus-visés et que ladite association présente une synergie par rapport à AA et à AF en ce qui concerne l'inhibition de la corrosion.

Selon l'invention on propose donc une composition inhibitrice de corrosion pour protéger les surfaces métalliques d'installations utilisant l'eau comme fluide thermique ou énergétique, qui comprend une substance amine alcalinisante et une substance amine filmante et qui est caractérisée en ce qu'elle renferme

- a) 1 à 100 parties en poids sec d'une substance amine alcalinisante, et
- b) 1 partie en poids sec d'une substance amine filmante choisie parmi les polyamines de formule



où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, et leurs mélanges.

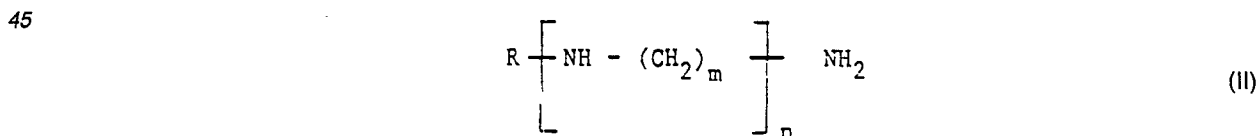
Parmi les compositions inhibitrices qui conviennent, selon l'invention, pour les installations qui comprennent un générateur de vapeur ou d'eau surchauffée, une bache alimentaire fournissant de l'eau alimentaire audit générateur, une portion de circuit où est utilisé le fluide provenant dudit générateur, et une portion de circuit où s'écoule le condensat, on peut notamment mentionner les compositions qui renferment

- a) 1 à 100 parties en poids sec d'une substance amine alcalinisante (moyen AA) donnant au niveau du condensat un pH supérieur ou égal à 8, stable jusqu'à une température d'au moins 250 °C et choisie parmi l'ensemble constitué par l'ammoniac, l'hydrazine, la cyclopentylamine, la cyclohexylamine, la morpholine, les aminoalcools de formule



(où A est un groupe alkylène en C_2-C_4 à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, R' et R'', qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3 , l'aniline, la benzylamine et leurs mélanges ; et,

- b) 1 partie en poids sec d'une substance amine filmante (moyen AF) choisie parmi l'ensemble constitué par les polyamines de formule



où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, et leurs mélanges.

Dans la formule I ci-dessus, les groupes A préférés sont les groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. Les aminoalcools les plus intéressants selon l'invention sont le 2-diéthylamino-1-éthanol et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol.

Les moyens AA préférés selon l'invention sont le 2-diéthylamino-1-éthanol et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol précités qui, à l'état non dilué, se décomposent à partir de 330 °C et respectivement 360 °C, d'une part, et la cyclohexylamine et la morpholine qui, à l'état non dilué, se décomposent à partir de 330 °C et respectivement 340 °C, d'autre part.

En pratique on préfère les composés de formule II les polyamines dans lesquelles m est 3 qui sont les substances les plus facilement accessibles.

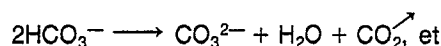
Les polyamines de formule II peuvent être utilisées telles qu'on peut les obtenir dans le commerce, seules ou mélangées entre elles, sous leurs formes pures, ou techniques. On peut également utiliser des polyamines préparées à partir d'acides gras d'origine animale, végétale ou de synthèse. Parmi les

polyamines commercialisées qui conviennent, on peut notamment citer les produits connus sous les noms de marque DUOMEEN[®], DINORAM[®], TRINORAM[®], POLYRAME[®], LILAMIN[®] et CEMULCAT[®] qui renferment au moins une polyamine II. Parmi ces derniers produits, on peut mentionner le « DINORAM O » qui renferme approximativement 75 % en poids sec d'oléylaminopropylèneamine, 9 % en poids sec de stéarylaminopropylèneamine et 6 % en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine, le « DINORAM S » qui renferme approximativement 43 % en poids sec de stéarylaminopropylèneamine, 28 % en poids sec d'oléylaminopropylèneamine et 28 % en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine, ces produits étant commercialisés par la société CECA.

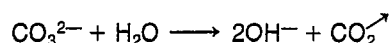
Pour mieux comprendre l'intérêt de l'invention on se référera à la figure 1 qui représente schématiquement une installation industrielle que l'on se propose de protéger selon l'invention.

Cette installation comprend un générateur 1 de fluide thermique ou énergétique (c'est-à-dire un générateur de vapeur sèche ou humide, ou un générateur d'eau surchauffée) qui est dans le cas d'espèce une chaudière munie d'un dispositif de purge 12, recevant de l'eau alimentaire 2 provenant de la bache alimentaire 3, et produisant un fluide thermique ou énergétique (dans le cas d'espèce de la vapeur d'eau) qui est utilisé dans la portion de circuit 5.

Dans le générateur 1 on a les réactions suivantes :



20



à partir du bicarbonate encore présent dans l'eau alimentaire.

La bache alimentaire qui est approvisionnée en eau d'appoint 4 a pour objet le dégazage de l'eau afin d'éliminer en 14 la plus grande partie possible de O₂ et CO₂ dissous. Ce dégazage peut être réalisé par

voie thermique ou par entraînement à la vapeur. La portion de circuit où passe l'eau alimentaire 2 comprend avantageusement un économiseur 13 dans lequel on procède à un préchauffage de ladite eau alimentaire, et le cas échéant un ou plusieurs dispositifs de contrôle ou mesure 8''.

La portion de circuit 5 où le fluide thermique ou énergétique (dans le cas d'espèce la vapeur d'eau) provenant du générateur 1 est utilisé, peut comprendre une ou plusieurs turbines 6, un ou plusieurs sècheurs-surchauffeurs 7, un ou plusieurs dispositifs de purge (non représentés ici), un ou plusieurs dispositifs de contrôle ou mesure 8, et, le cas échéant, un détendeur.

Les pertes de fluide thermique ou énergétique ont été schématiquement représentées en 9.

La portion de circuit 5 débouche dans un condenseur 10 qui d'une manière générale fonctionne en tant qu'échangeur de température avec un autre circuit d'eau non représenté ici. Le condensat 11 qui est réinjecté dans la bache 3 peut comprendre un ou plusieurs dispositifs de contrôle ou de mesure 8' et 8''.

Selon les meilleures techniques antérieurement connues, les substances AA sont injectées en 15 au niveau de la bache 3, de préférence le moyen AA est associé à SO₃Na₂ et PO₄Na₃, d'une part, et les substances AF sont injectées en 16 au voisinage de la sortie du générateur 1 dans la portion de circuit 5, de préférence en suspension aqueuse avec un agent dispersant. L'introduction du moyen AF dans la bache 3 (contrairement à ce que préconise à tort FR-A-1 435 023), dans l'eau alimentaire 2 ou dans le générateur 1, n'apporte aucun avantage par rapport à l'introduction en 16, et conduit en général à des taux d'inhibition de corrosion inférieurs à ceux qui résultent de l'introduction en 16.

Selon l'invention on constate en revanche que l'introduction de la composition renfermant les moyens AA et AF en 15 donne de meilleurs résultats que (i) l'injection de AA seul en 15, (ii) l'injection de AF seul en 16, et (iii) l'injection des deux moyens AA en 15 et AF en 16.

Le moyen AF étant insoluble dans l'eau, on a intérêt à utiliser un agent dispersant tensioactif. De façon avantageuse, on préconise selon l'invention une composition inhibitrice de corrosion renfermant

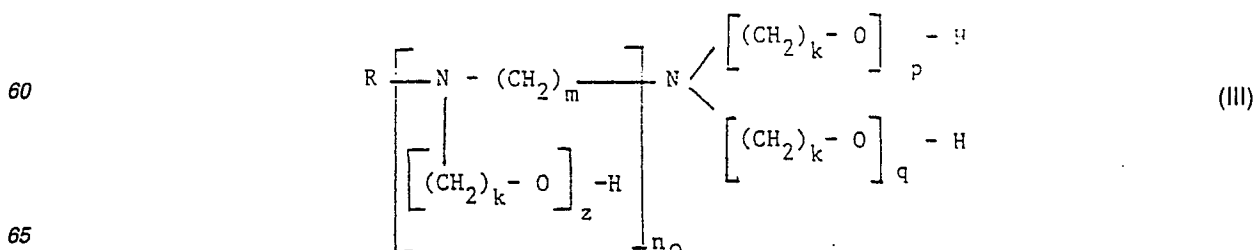
a) 1 à 100 parties en poids sec de moyen AA,

b) 1 partie en poids sec de moyen AF, et

c) 0,01 à 0,5 partie en poids sec d'agent dispersant.

L'agent dispersant préféré est choisi parmi l'ensemble des amines oxyalkylénées, qui résultent de la condensation de monoamines et/ou de polyamines de formule II avec un oxyde d'alkylène (en abrégé OA), à raison de 2 à 22 moles de OA (oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène) pour 1 mole d'amine II, et leurs mélanges.

Ces amines oxyalkylénées répondent à la formule



(où R et m sont définis comme indiqués ci-dessus, n_0 représente un nombre entier compris entre 0 et 7 inclus, k représente un nombre entier ayant pour valeur 2 ou 3, la somme $p + q + n_0 z$ étant un nombre entier compris entre 2 et 22).

La composition inhibitrice selon l'invention est présentée sous forme de suspension aqueuse renfermant les moyens AA, AF et l'agent dispersant. Pour le transport on utilisera une suspension aqueuse concentrée. En revanche au moment de l'injection en 15 on a intérêt à faire appel à une composition diluée renfermant 10 à 25 % en poids sec du mélange AA, AF et dispersant, et 90 à 75 % en poids d'eau, de préférence de l'eau ayant une résistivité $r \geq 10^5 \Omega \times \text{cm}$, notamment de l'eau déminéralisée ($r \geq 10^6 \Omega \times \text{cm}$) ou partiellement déminéralisée ($r = 10^5 \Omega \times \text{cm}$), de façon à avoir une introduction de l'ordre de 5 à 50 mg du mélange AA + AF pour 1 litre d'eau d'appoint, et de préférence 10 à 20 mg/l.

De façon très avantageuse dans la composition selon l'invention le rapport pondéral AA-AF sera compris entre (2 : 1) et (8 : 1).

La composition inhibitrice selon l'invention est particulièrement utile pour la protection des installations où circulent de la vapeur humide et/ou de l'eau surchauffée, d'une part, et des condensats, d'autre part, des centrales thermiques nucléaires produisant de l'électricité.

20

Essais comparatifs

On a résumé ci-après les essais comparatifs et les résultats obtenus pour mettre en évidence la synergie de la composition selon l'invention, au moyen d'une installation pilote selon la figure 1 sans le ou les dispositifs 6, mais comprenant notamment des dispositifs d'introduction d'éprouvettes métalliques en 8 et 8' et des dispositifs de mesure du pH en 8'' et 8'''. Dans ces essais on a utilisé les mêmes produits (AA : cyclohexylamine ; AF : stéarylaminopropylèneamine ; agent dispersant tensioactif : « NORA-MOX®S11 ») dans les mêmes quantités, à savoir :

Exemple 1 selon l'invention injecté en 15 de façon à avoir par litre d'eau d'appoint 10 mg de AA, 10 mg de AF et 1 mg d'agent dispersant,

Produit A-1 (pour traitement classique) comprenant AA, Na_2SO_3 et Na_3PO_4 injecté en 15 de façon à avoir 10 mg de AA par litre d'eau d'appoint, 20 mg/l de PO_4^{3-} dans l'eau de chaudière, 30 mg/l de SO_3 dans l'eau de chaudière (en ce qui concerne l'excès de SO_3 par rapport à O_2) ;

Produit A-2 constitué par une suspension aqueuse de 10 parties en poids sec de AF et 1 partie en poids sec de dispersant, injectée en 16 de façon à avoir 10 mg de AF pour 1 kg de vapeur et 1 mg de dispersant pour 1 kg de vapeur ; et,

Produit A-3 constitué par AA injecté en 15 à raison de 10 mg de AA pour 1 litre d'eau d'appoint, et par le produit A-2 injecté en 16 comme indiqué ci-dessus.

L'eau d'appoint introduite dans l'installation de la figure 1, est une eau partiellement déminéralisée (résistivité de l'ordre de $10^5 \Omega \times \text{cm}$), le générateur délivrant de la vapeur à $3,5 \times 10^6$ pascals (soit 35 bars), et la température maximale, qui est de 320 °C, étant atteinte en 7.

Les résultats obtenus (moyenne de cinq essais par produit testé) ont été consignés dans le tableau I ci-après. Ils mettent en évidence l'intérêt de l'invention par rapport aux techniques antérieurement connues : la composition de l'exemple 1 selon l'invention donne (i) un pH supérieur à ceux de A-1, A-2 et A-3 dans l'eau alimentaire et dans le condensat, et (ii) des vitesses de corrosion en $\mu\text{m}/\text{an}$ nettement inférieures à celles de A-1, A-2 et A-3, en vapeur sèche vis-à-vis de l'acier, d'une part, et dans le condensat, vis-à-vis de l'acier et du cuivre, d'autre part.

TABLEAU I

50

Résultats d'essais comparatifs sur installation pilote

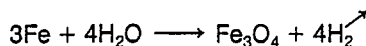
Produit	pH eau alimentaire	pH condensat	vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)		
			vapeur sèche acier	condensat	
				acier	cuivre
A-1	7,1	8,0	150	250	50
A-2	5,8	7,5	115	195	25
A-3	7,5	8,3	20	60	8
Ex 1	8,5	9	4	15	2

65

Par ailleurs sur une installation de laboratoire du type SCHIKORR® analogue à celle de la figure 1 et schématisée ci-après par la figure 2 des essais complémentaires ont été entrepris.

Comme indiqué sur la figure 2 l'installation de laboratoire comprend en particulier :

- un générateur 1 dont la partie active est un tube éprouvette 17 chauffé par une résistance électrique 18, et qui est alimenté en eau alimentaire 2 préchauffée au moyen du réchauffeur 13,
 - un circuit 5 où circule le fluide thermique produit par le générateur 1 qui est muni de dispositifs de mesure 19 (manomètre, pressostat, etc.), qui permet de réchauffer en 13 l'eau alimentaire de la portion de circuit 2, et qui comprend un détendeur représenté schématiquement en 20 en amont de la bache alimentaire,
 - une bache alimentaire 3 servant de condenseur dégazeur munie à sa base d'une résistance chauffante 23 (pour effectuer un dégazage thermique), d'une prise d'échantillon 22 (pour mesurer notamment le pH et la résistivité de l'eau), et équipée à son sommet d'un dispositif 21 pour recueillir les matières volatiles incondensables,
 - une arrivée d'eau d'appoint 4 débouchant au voisinage du sommet de la bache alimentaire 3, et
 - une portion de circuit 2 où circule l'eau alimentaire comprenant une pompe (non représentée ici).
- Avec cette installation, quand le tube éprouvette 17 est en acier, on mesure l'influence de la corrosion aqueuse en déterminant la quantité ou le volume d'hydrogène recueilli en 21 et provenant de la réaction



- Dans ce but les mesures sont effectuées à stabilisation, c'est-à-dire 28 heures après mise en route des essais (i) sans inhibiteur de corrosion, (ii) avec NH_3 (introduit à la dose de 15 mg/l avec l'eau d'appoint 4), et (iii) la composition inhibitrice de l'exemple 3 (introduite avec l'eau d'appoint à raison de 5 mg/l de stéarylaminopropylèneamine et de 10 mg/l de 2-amino-2-méthyl-1-propanol), de façon à avoir un pH de 9,2 (mesuré en 22) quand on utilise un inhibiteur de corrosion.

Dans les conditions expérimentales suivantes :

- tube éprouvette : acier ordinaire (A42)
- puissance appliquée : 1 950 watts
- flux énergétique : 400 000 kilocalories/h/m² (soit environ 465 kilowatts/m²)
- qualité de l'eau : eau déminéralisée de résistivité supérieure à $10^6 \Omega \times \text{cm}$
- température maximale de l'eau (dans le générateur) : 305 °C
- pression (en 19) : 10^7 pascals
- richesse de l'émulsion eau-vapeur : 24 %

- on obtient, à stabilisation, en 21
- | | |
|--------------------------------------|--|
| — sans inhibiteur | 50 vpm (volumes par million) de H_2 |
| — avec NH_3 | 10 vpm de H_2 |
| — avec la composition de l'exemple 3 | 0,5 vpm de H_2 |

- Selon l'invention on préconise un procédé pour protéger les surfaces métalliques d'une installation utilisant de l'eau comme fluide thermique ou énergétique et comprenant un générateur de vapeur sèche ou humide, un générateur d'eau surchauffée ou un générateur d'eau chaude, au moyen d'une composition inhibitrice selon l'invention. Ce procédé est caractérisé en ce que ladite composition est administrée au niveau de la bache alimentaire (de préférence avec l'eau d'appoint) à raison de 5 à 50 mg (de préférence 10 à 20 mg) du mélange des moyens AA et AF pour 1 litre d'eau d'appoint.

- Comme indiqué plus haut on utilisera avantageusement une composition inhibitrice renfermant 10 à 25 % en poids sec du mélange AA, AF et agent dispersant, et 90 à 75 % en poids d'eau ayant une résistivité supérieure ou égale à $10^5 \Omega \times \text{cm}$.

- D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre d'exemples de compositions inhibitrices selon l'invention.

Exemple 1

- On prépare une composition inhibitrice de corrosion ayant la formulation suivante :

- | | |
|--|---------------|
| Cyclohexylamine | 8 % en poids |
| Oleylaminopropylèneamine | 4 % en poids |
| Agent dispersant [amine oxyéthylénée de formule IV obtenue par condensation avec 11 molécules d'oxyde d'éthylène ($k = 2$; $p + q + n_0z = 11$), commercialisée sous la nomenclature de « NORAMOX®S 11 »] | 1 % en poids |
| Eau partiellement déminéralisée (résistivité de $10^5 \Omega \times \text{cm}$) | 87 % en poids |

- Cette composition aqueuse est utilisable de façon avantageuse dans les installations comprenant un générateur de vapeur sèche.

O 134 365

Exemple 2

On prépare une composition inhibitrice de corrosion ayant la formulation suivante et où le moyen AA est un mélange de deux amines (cyclohexylamine et 2-amino-2-méthyl-1-propanol) :

5	Cyclohexylamine	4,5 % en poids
	2-amino-2-méthyl-1-propanol	15 % en poids
	Oléylaminopropylèneamine	3 % en poids
	Agent dispersant (celui de l'exemple 1)	0,25 % en poids
10	Eau déminéralisée (résistivité supérieure à $10^6 \Omega \times \text{cm}$)	77,25 % en poids

Cette composition est utilisable avantageusement dans les installations comprenant un générateur de vapeur humide ou d'eau surchauffée.

15 Exemple 3

On prépare une composition inhibitrice de corrosion ayant la formulation suivante :

20	2-Amino-2-méthyl-1-propanol	10 % en poids
	Stéarylaminopropylèneamine	5 % en poids
	Agent dispersant (celui de l'exemple 1)	0,75 % en poids
	Eau déminéralisée (résistivité supérieure à $10^6 \Omega \times \text{cm}$)	84,25 % en poids

25 Cette composition est utilisable avantageusement dans les installations comprenant un générateur de vapeur humide ou d'eau surchauffée.

Exemple 4

On prépare une composition inhibitrice de corrosion ayant la formulation suivante :

30	Cyclohexylamine	8 % en poids
	Mélange renfermant 75 parties en poids sec d'oléylaminopropylène amine, 9 parties en poids sec de stéarylaminopropylèneamine et 6 parties en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine (commercialisé sous la dénomination de DINORAM « O »)	
35	Agent dispersant (celui de l'exemple 1)	4 % en poids
	Eau partiellement déminéralisée (résistivité de $10^5 \Omega \times \text{cm}$)	1 % en poids
		87 % en poids

40 Cette composition est avantageusement utilisable dans les installations comprenant un générateur de vapeur sèche.

Exemple 5

On prépare une composition inhibitrice de corrosion ayant la formulation suivante :

45	Cyclohexylamine	10 % en poids
	2-Diéthylamino-1-éthanol	3 % en poids
	Mélange renfermant 43 parties en poids sec de stéarylaminopropylèneamine, 28 parties en poids sec d'oléylaminopropylèneamine et 28 parties en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine (commercialisé sous la dénomination de	
50	DINORAM « S »)	5 % en poids
	Agent dispersant (celui de l'exemple 1)	1 % en poids
	Eau partiellement déminéralisée (résistivité de $10^5 \Omega \times \text{cm}$)	81 % en poids

Exemple 6

55 On prépare une composition inhibitrice de corrosion ayant la formulation suivante ou le moyen AA est un mélange de 2 amines (cyclohexylamine et 2-amino-2-méthyl-1-propanol) et le moyen AF est également un mélange de plusieurs polyamines grasses de formule II.

60	Cyclohexylamine	4,5 % en poids
	2-Amino-2-méthyl-1-propanol	15 % en poids
	Mélange renfermant 75 parties en poids sec d'oléylaminopropylène amine, 9 parties en poids sec de stéarylaminopropylèneamine et 6 parties en poids sec d'hexadécylaminopropylèneamine (commercialisé sous la dénomination de	
65	DINORAM « O »)	3 % en poids

Agent dispersant (celui de l'exemple 1)
Eau déminéralisée (résistivité supérieure à $10^6 \Omega \times \text{cm}$)

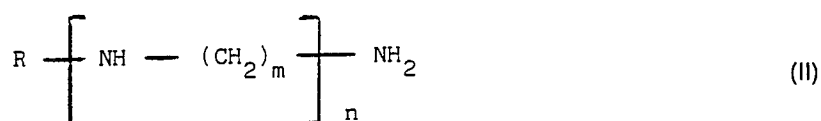
0,25 % en poids
77,25 % en poids

Cette composition est avantageusement utilisable dans les installations comprenant un générateur de vapeur sèche, de vapeur humide et d'eau surchauffée.

Revendications

1. Composition inhibitrice de corrosion pour protéger les surfaces métalliques d'une installation utilisant de l'eau comme fluide thermique ou énergétique et comprenant un générateur de vapeur sèche, un générateur de vapeur humide, un générateur d'eau surchauffée ou un générateur d'eau chaude, ladite composition qui comprend une substance amine alcalinisante et une substance amine filmante étant caractérisée en ce qu'elle renferme

- a) 1 à 100 parties en poids sec d'une substance amine alcalinisante, et
- b) 1 partie en poids sec d'une substance amine filmante choisie parmi les polyamines de formule



où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, et leurs mélanges.

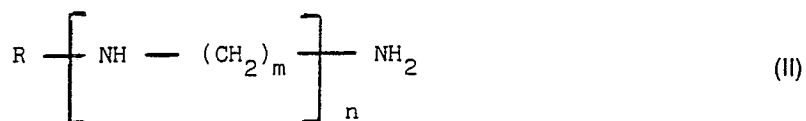
2. Composition inhibitrice selon la revendication 1, pour une installation comprenant un générateur de vapeur sèche ou humide ou de l'eau surchauffée, une bache alimentaire fournissant de l'eau alimentaire audit générateur, une portion de circuit où est utilisé le fluide provenant dudit générateur, et une portion de circuit où s'écoule le condensat, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle renferme

- a) 1 à 100 parties en poids sec d'une substance amine alcalinisante donnant au niveau du condensat un pH supérieur ou égal à 8, stable jusqu'à une température d'au moins 250 °C et choisie parmi l'ensemble constitué par l'ammoniac, l'hydrazine, la cyclopentylamine, la cyclohexylamine, la morpholine, les aminoalcools de formule



(où A est un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$ à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, R' et R'', qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$), l'aniline, la benzylamine et leurs mélanges ; et,

- b) 1 partie en poids sec d'une substance amine filmante choisie parmi l'ensemble constitué par les polyamines de formule



où R représente un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé en $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$, m représente un nombre entier compris entre 2 et 8 inclus et n représente un nombre entier compris entre 1 et 7 inclus, et leurs mélanges.

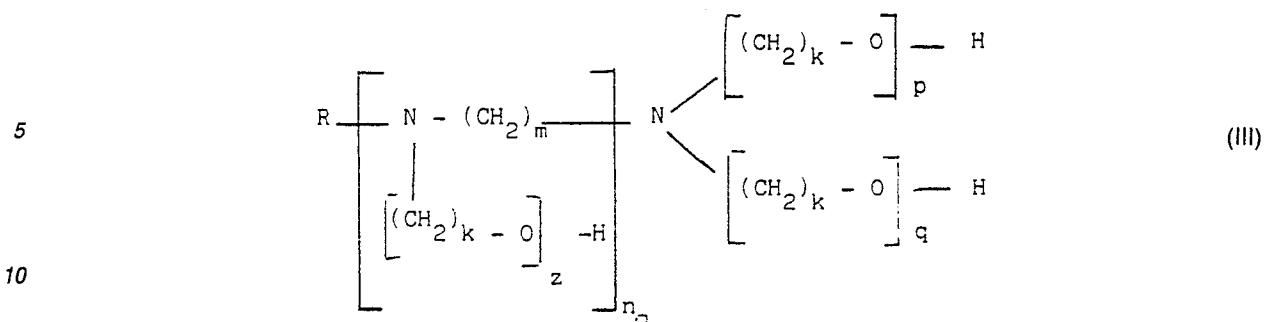
3. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'aminoalcool de formule I est choisi parmi l'ensemble constitué par le 2-diéthylamino-1-éthanol et le 2-amino-2-méthyl-1-propanol.

4. Composition inhibitrice de corrosion selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle renferme

- a) 1 à 100 parties en poids sec de substance amine alcalinisante,
- b) 1 partie en poids sec de substance amine filmante, et
- c) 0,01 à 0,5 partie en poids sec d'agent dispersant.

5. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'agent dispersant est un tensioactif choisi parmi l'ensemble constitué par les amines oxyalkylénées de formule

(Voir dessin page 9)



où R et m sont définis comme indiqués ci-dessus, n_0 représente un nombre entier compris entre 0 et 7 inclus, k représente un nombre entier ayant pour valeur 2 ou 3, la somme $p + q + n_0 z$ étant un nombre entier compris entre 2 et 22.

6. Composition inhibitrice de corrosion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le rapport pondéral substance amine alcalinisante-substance amine filmante est compris entre (2 : 1) et (8 : 1).

7. Composition inhibitrice de corrosion selon la revendication 4, présentée sous forme aqueuse, caractérisée en ce qu'elle renferme 10 à 25 % en poids sec du mélange constitué par la substance amine alcalinisante, la substance amine filmante et l'agent dispersant, et 90 à 75 % en poids d'eau.

8. Procédé pour protéger les surfaces métalliques d'une installation comprenant un générateur de vapeur sèche ou humide ou d'eau surchauffée, une bêche alimentaire fournissant de l'eau alimentaire audit générateur, une portion de circuit où est utilisé le fluide provenant dudit générateur, et une portion de circuit où s'écoule le condensat, au moyen d'une composition inhibitrice de corrosion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite composition est administrée au niveau de la bêche alimentaire à raison de 5 à 50 mg du mélange de la substance amine alcalinisante et de la substance amine filmante pour 1 litre d'eau d'appoint.

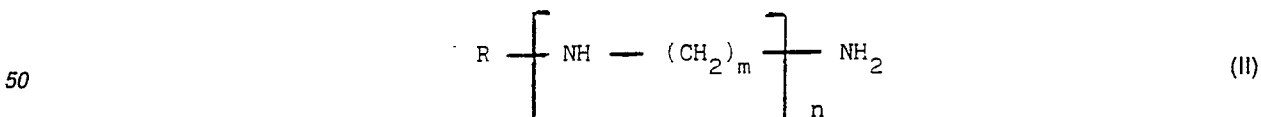
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on administre au niveau de la bêche alimentaire une composition renfermant 10 à 25 % en poids sec du mélange de la substance amine alcalinisante, de la substance amine filmante et d'agent dispersant, et 90 à 75 % en poids d'eau ayant une résistivité supérieure ou égale à $10^5 \Omega \times \text{cm}$.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'administration de la composition inhibitrice de corrosion est effectuée au niveau de la bêche alimentaire de façon à introduire 10 à 20 mg du mélange de substance amine alcalinisante et de substance amine filmante pour 1 litre d'eau d'appoint.

Claims

1. A corrosion inhibiting composition for protecting metallic surfaces of systems using water as energetic or thermic fluid, and containing a generator of dry steam, wet steam, superheated water or hot water, said composition, which contains a neutralizing amine component and a film-forming amine component, being characterized in that it comprises

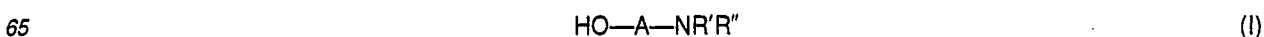
- a) from 1 to 100 parts by dry weight of a neutralizing amine substance and
b) 1 part by dry weight of a film-forming polyamine substance selected from the polyamines of the formula



wherein R is a saturated or insaturated aliphatic hydrocarbon radical having from 12 to 22 carbon atoms, m is an integer comprised between 2 to 8 inclusive, and n is an integer comprised between 1 to 7 inclusive, and mixtures thereof.

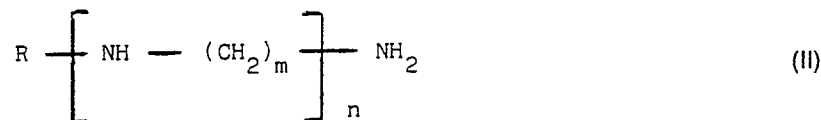
2. A corrosion inhibiting composition according to claim 1, for a system comprising a generator of wet or dry steam, or of superheated water, a water feeding tank which provides the generator with feeding water, a portion of circuit in which the fluid coming from the generator is used, and a portion of circuit in which the condensate circulates, said composition being characterized in that it comprises

- a) from 1 to 100 parts by weight of a neutralizing amine substance which gives a pH higher than or equal to 8 at the condensate level, which is stable up to a temperature of at least 250 °C, and which is selected from the group consisting of ammonia, hydrazine, cyclopentylamine, cyclohexylamine, morpholine, aminoalcohols of the formula



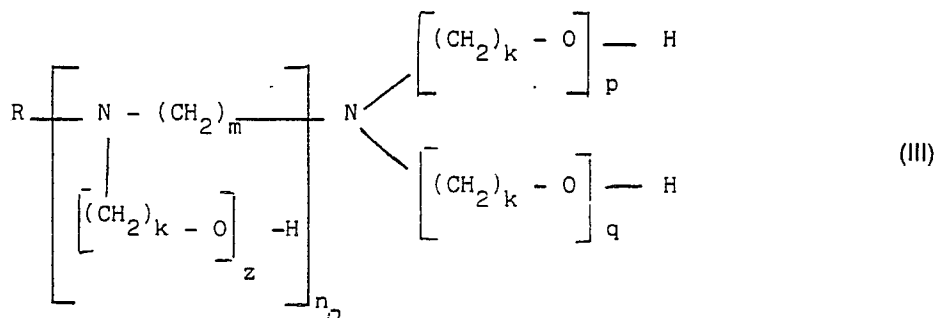
(wherein A is a C₂-C₄-alkylene group with a linear or branched hydrocarbon chain, R' and R'', which may be identical or different, represent each a hydrogen atom or a C₁-C₃-alkyl group), aniline, benzylamine and mixtures thereof, and,

- b) 1 part by weight of a film-forming amine substance selected from the group consisting of polyamines of the formula



wherein R is a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon radical having from 12 to 22 carbon atoms, m is an integer comprised between 2 to 8 inclusive, and n is an integer comprised between 1 to 7 inclusive; and mixtures thereof.

3. A corrosion inhibiting composition according to claim 2 wherein the aminoalcohol of formula I is selected from the group consisting of 2-diethylamino-1-ethanol and 2-amino-2-methyl-1-propanol.
4. A corrosion inhibiting composition according to claim 1 or 2, characterized in that it comprises
 - a) from 1 to 100 parts by dry weight of a neutralizing amine substance,
 - b) 1 part by dry weight of a film-forming amine substance and
 - c) from 0.01 to 0.5 part by dry weight of a dispersing agent.
5. A corrosion inhibiting composition according to claim 4 characterized in that the dispersing agent is selected from the group of surfactants consisting of oxyalkylene-containing amines of the formula



wherein R and m are defined as indicated above, N₀ is an integer comprised between 0 and 7 inclusive, k represents an integer of 2 or 3, and the sum p + q + N₀z is an integer comprised between 2 and 22 inclusive.

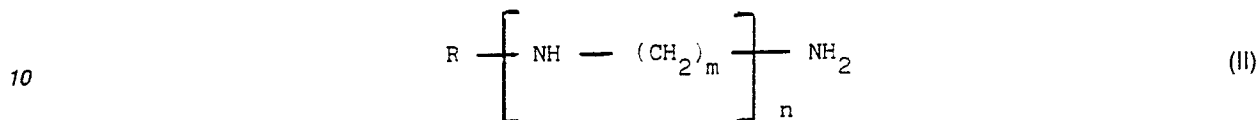
6. A corrosion inhibiting composition according to anyone of claims 1-5 wherein the weight ratio of the neutralizing amine substance to the film-forming amine substance is comprised between (2 : 1) and (8 : 1).
7. A corrosion inhibiting composition according to claim 4, characterized in that it comprises from 10 to 25 % by dry weight of a mixture consisting of the neutralizing amine substance, the film-forming polyamine substance and the dispersing agent, and from 90 % to 75 % by weight of water.
8. A method for protecting metallic surfaces of a system containing a generator of dry steam, wet steam or superheated water, a feeding water tank providing said generator with feeding water, a circuit portion in which the fluid coming from said generator is used, and a circuit portion in which circulates the condensate, by means of a corrosion inhibiting composition according to anyone of claims 1-6, said method being characterized in that it comprises administering at the level of the feeding water tank from 5 to 50 mg of the mixture of the neutralizing amine substance and the film-forming polyamine substance per 1 litre of topping water.
9. A method according to claim 8 wherein a corrosion inhibiting composition comprising from 10 to 25 % by dry weight of the mixture of the neutralizing amine substance, the film-forming polyamine substance and the dispersing agent, and from 90 to 75 % by weight of water having a resistivity higher than or equal to 10⁵ Ω · cm, is administered at the level of the feeding water tank.
10. A method according to claim 8 wherein 10 to 20 mg of the mixture of the neutralizing amine substance and the film-forming polyamine substance are introduced at the level of the feeding water tank per 1 litre of topping water.

Patentansprüche

1. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung zum Schützen von metallischen Oberflächen einer Anlage, die Wasser als thermisches oder energetisches Fluidum verwendet und die einen Trockendampf-

ferzeuger, einen Feuchtdampferzeuger, einen Kessel für überhitztes Wasser oder einen Kessel für Warmwasser aufweist, wobei die Zusammensetzung eine alkalisierende Aminverbindung und eine filmbildende Aminverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß darin vorliegen

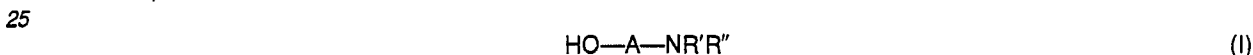
- a) 1 bis 100 Gewichtsteile (trocken) einer alkalisierenden Aminverbindung und
b) 1 Gewichtsteil (trocken) einer filmbildenden Aminverbindung ausgewählt aus den Polyaminen der Formel



worin R einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen C_{12} bis C_{22} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, m eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 einschließlich ist und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 7 einschließlich bedeutet, sowie die Mischungen derselben.

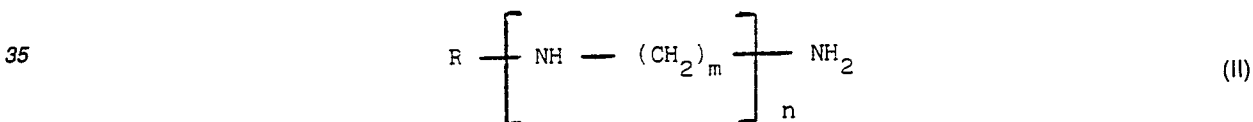
2. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 für eine Anlage, die einen Trocken- oder Naß-Dampferzeuger oder einen Kessel für überhitztes Wasser, einen Speisewasserbehälter zur Zufuhr des Wassers in diese Kessel, einen Umlaufteil für das aus dem Kessel kommende Fluidum und einen Umlaufteil für den Fluß des Kondensats umfaßt, wobei diese Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, daß sie enthält

- a) 1 bis 100 Gewichtsteile (trocken) einer alkalisierenden Aminverbindung, die dem Kondensat einen pH-Wert größer oder gleich 8 geben kann, stabil ist bis zu einer Wassertemperatur von mindestens 250°C und ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ammoniak, Hydrazin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Morpholin, Aminoalkoholen der Formel



(worin A eine C_2 bis C_4 -Alkylengruppe mit linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffkette ist, R' und R'' gleich oder verschieden voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_1 bis C_3 -Alkylgruppe bedeuten), Anilin, Benzylamin oder deren Mischungen gebildet ist, und

- b) 1 Gewichtsteil (trocken) einer filmbildenden Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, die von den Polyaminen der Formel



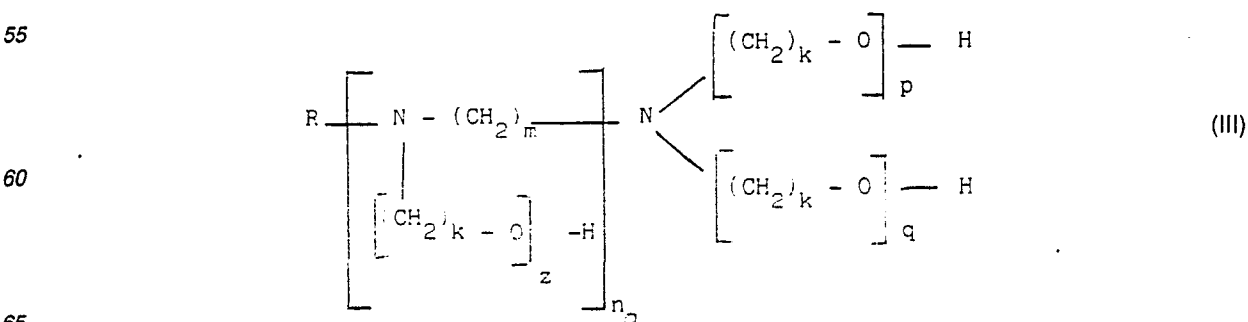
gebildet ist, in der R einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen C_{12} bis C_{22} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, m einer ganzen Zahl zwischen 2 und 8 einschließlich entspricht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 7 einschließlich ist, oder deren Mischungen.

3. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminoalkohol der Formel I ausgewählt ist aus der von 2-Diethylamino-1-ethanol und 2-Amino-2-methyl-1-propanol gebildeten Gruppe.

4. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung nach einem jeden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält

- a) 1 bis 100 Gewichtsteile (trocken) der alkalisierenden Aminverbindung,
b) 1 Gewichtsteil (trocken) der filmbildenden Aminverbindung und
c) 0,01 bis 0,5 Gewichtsteile (trocken) eines Dispergiermittels.

5. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittels ein oberflächenaktiver Stoff, ausgewählt aus der Gruppe der alkoxylierten Amine gemäß der Formel



ist, worin R und m der weiter oben angeführten Bedeutung entsprechen, n_0 eine ganze Zahl zwischen 0 und 7 einschließlich darstellt, k eine ganze Zahl mit dem Wert 2 oder 3 ist sowie die Summe $p + q + n_0$ eine ganze Zahl zwischen 2 und 22 bedeutet.

6. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung nach einem jeden der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der alkalischierenden Aminverbindung zur filmbildenden Aminverbindung zwischen (2 : 1) und (8 : 1) beträgt.

7. Korrosionsinhibierende Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, vorliegend in wässriger Form, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 25 Gewichtsprozent (trocken) der Mischung aus der alkalischierenden Aminverbindung, der filmbildenden Aminverbindung und dem Dispergiermittel sowie 90 bis 75 Gewichtsprozent Wasser enthält.

8. Verfahren zum Schützen der metallischen Oberflächen von einer Anlage, die einen Generator für Trockendampf oder Naßdampf oder überhitztes Wasser, einen Speisewasserbehälter für die Versorgung des Generators mit Speisewasser, einen Umlaufteil für das aus dem Generator kommende Fluidum und einen Umlaufteil für den Fluß des Kondensats aufweist, mittels einer korrosionsinhibierenden Zusammensetzung nach einem jeden der Ansprüche 1 bis 6, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung in den Speisewasserbehälter eingebracht worden ist in einer Menge von 5 bis 50 mg der Mischung aus der alkalischierenden Aminverbindung und der filmbildenden Aminverbindung je Liter des Ergänzungswassers.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Speisewasserbehälter eine Mischung einbringt, die aus 10 bis 25 Gewichtsprozent einer Mischung aus der alkalischierenden Aminverbindung, der filmbildenden Aminverbindung und einem Dispergiermittel sowie aus 90 bis 75 Gewichtsprozent Wasser mit einem Widerstand höher oder gleich $10^5 \Omega \text{ cm}$ besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr der korrosionsinhibierenden Zusammensetzung in den Speisewasserbehälter durch Einbringung von 10 bis 20 mg der Mischung aus der alkalischierenden Aminverbindung und der filmbildenden Aminverbindung je Liter des Ergänzungswassers erfolgt ist.

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

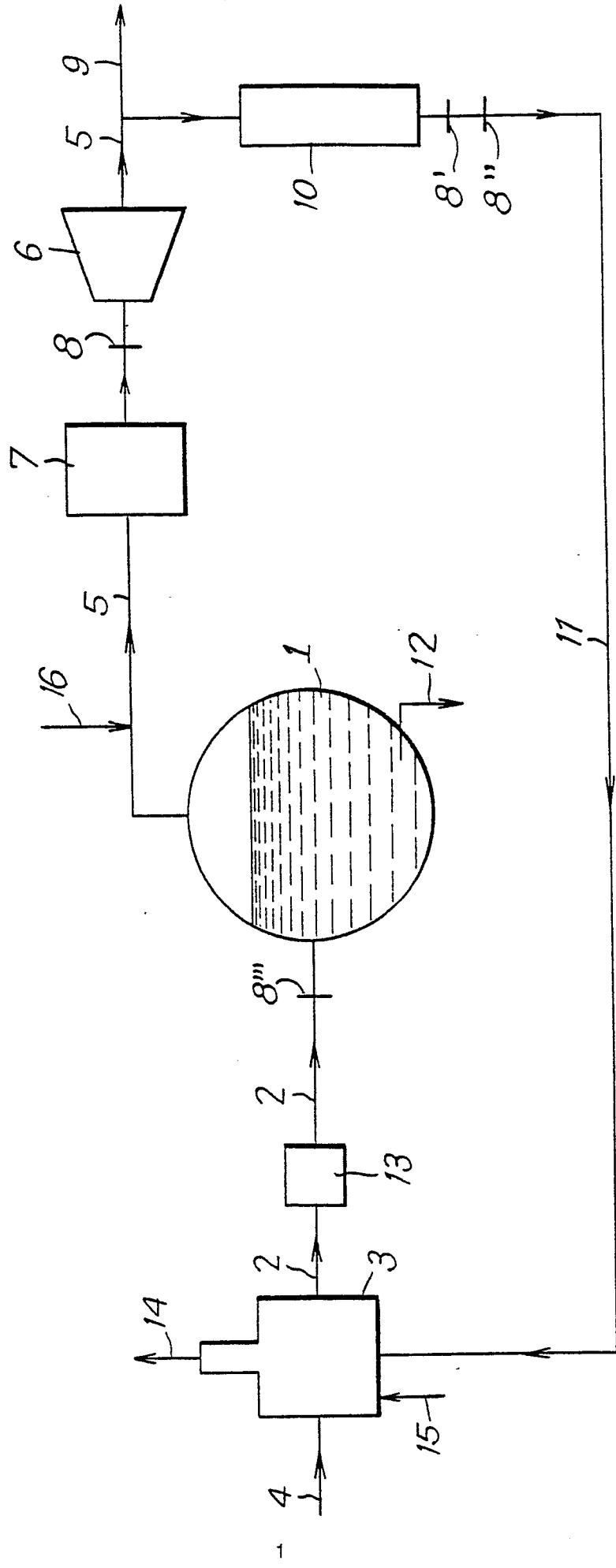


Fig. 2

