

Verfahren zur Handhabung von wässrigen Methansulfonsäurelösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Handhabung von wässrigen Lösungen von Methansulfonsäure in Vorrichtungen aus austenitischen Stählen mit einem Chromgehalt von 15 bis 22 Gew. % und einem Nickelgehalt von 9 bis 15 Gew. %.

Methansulfonsäure ($\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$, MSA) ist eine starke organische Säure, welche für eine Vielzahl verschiedener Prozesse eingesetzt wird, beispielsweise für galvanische Prozesse, in der chemischen Synthese, in Reinigungsmitteln oder zur tertiären Erdölförderung.

MSA kann nach verschiedenen Prozessen hergestellt werden, beispielsweise durch Oxidation von Methanthiol mittels Cl_2 gefolgt von Hydrolyse, wie beispielsweise von US 3,626,004 offenbart. Alternativ kann auch Dimethyldisulfid mit Cl_2 oxidiert werden. Die Verfahren führen zu MSA, welche trotz Reinigung noch signifikante Mengen an Chlorverbindungen, beispielsweise Chlorid enthält.

WO 00/31027 offenbart ein Verfahren, Dimethyldisulfid mit Salpetersäure zu MSA zu oxidieren, wobei die gebildeten Stickoxide mit O_2 wieder zu Salpetersäure umgesetzt und diese in den Prozess zurückgeführt wird. CN 1 810 780 A offenbart ein Verfahren, bei denen Ammoniumsulfid und/oder Ammoniumhydrogensulfid mit Dimethylsulfat zu Ammoniummethansulfonat und Ammoniumsulfat umgesetzt wird. Das Ammoniumsulfat lässt sich mit Ca^{2+} als CaSO_4 ausfällen. Aus dem verbliebenen $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ lässt sich mit Schwefelsäure MSA freisetzen und aufarbeiten, wobei abermals CaSO_4 ausfällt. EP 906 904 A2 offenbart ein Verfahren, bei dem man Natriumsulfid mit Dimethylsulfat umsetzt. Aus der erhaltenen Mischung kann MSA nach ansäuern mit konzentrierter Schwefelsäure freigesetzt werden. Die drei letztgenannten Verfahren haben den Vorteil, dass die erhaltene MSA praktisch frei von Chlorverbindungen ist.

Als Säure kann MSA naturgemäß Metalle angreifen. Niedrig legierte Stähle sind üblicherweise nicht stabil gegenüber MSA. WO 2006/092439 A1 untersucht das Korrosionsverhalten von niedrig legiertem Stahl für Druckbehälter (Werkstoffnummer 1.0425, ca. 0,3 % Cr, ca. 0,3 % Ni, 0,8 bis 1,4 % Mn) in 70 %-iger MSA. Der Stahl wird von MSA zwar in deutlich geringerem Maße als von Salzsäure angegriffen, aber es ist der Zusatz von Korrosionsinhibitoren erforderlich, um den Metallabtrag auf ein akzeptables Maß zu senken.

Als Werkstoffe zum Umgang mit Methansulfonsäure werden in einschlägigen Broschüren Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polystyrol, Glas Email, Keramiken, Tantal oder Zirkonium vorgeschlagen. Weiterhin wurde auch die Verwendung von Stahl der Werkstoffnummern 1.4539 und 1.4591 vorgeschlagen (Broschüre Lutropur® MSA, „Die „grüne“ Säure für Reiniger“, Ausgabe 10/2005, BASF SE, Ludwigshafen). Bei derartigen

Stählen handelt es sich um hochlegierte Chrom-Nickelstähle (1.4539 ca. 20 % Cr, ca. 25 % Ni; 1.4591 ca. 33 % Cr, ca. 31 % Ni).

5 Als Werkstoff für Vorrichtungen zur Handhabung von MSA, beispielsweise zum Lagern und/oder Transport, ist die Verwendung von Stahl mit einer ausreichenden Beständigkeit gegen MSA in hohem Maße wünschenswert, weil man nur so vermeiden kann, Behälter, Apparaturen und Rohrleitungen mit Innenauskleidungen aus korrosionsfesten Werkstoffen zu versehen. Bei den oben genannten Stählen handelt es sich um sehr teure und schwer zu beschaffende Spezialstähle. Werkstücke aus diesen Stählen sind dementsprechend teuer, und die Verwendung derartiger Stähle für größere Bauteile, wie beispielsweise Tanks ist daher unwirtschaftlich.

15 Aufgabe der Erfindung war es daher, billigere, niedriger legierte Stähle zur Herstellung derartiger Bauteile zu finden, welche gleichwohl noch eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber wässrigen MSA-Lösungen aufweisen.

20 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Handhabung von wässrigen Lösungen von Methansulfonsäure (MSA) mit einer Konzentration von 50 bis 99 Gew. % MSA und einem Gesamtgehalt an Chlor von weniger als 50 mg/kg in Vorrichtungen, bei denen die wässrige MSA-Lösung mit Stahloberflächen in Kontakt ist, gefunden, wobei es sich bei dem Stahl um austenitische Stähle mit einem Chromgehalt von 15 bis 22 Gew. % und einem Nickelgehalt von 9 bis 15 Gew. % handelt.

25 Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft Handhabung die von wässrigen Lösungen von Methansulfonsäure ($\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$, MSA) in Vorrichtungen, bei denen die wässrige MSA-Lösung mit Stahloberflächen in Kontakt ist.

30 Die wässrigen MSA-Lösungen weisen hierbei eine Konzentration von 50 bis 99 Gew. % MSA bezüglich der Summe aller Bestandteile der wässrigen Lösung auf. Bevorzugt beträgt die Konzentration 55 bis 90 Gew. %, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew. % und ganz besonders bevorzugt ca. 70 Gew. %.

35 Die wässrigen MSA-Lösungen können darüber hinaus neben Wasser und MSA noch übliche Nebenbestandteile und/oder Verunreinigungen enthalten.

40 Erfindungsgemäß beträgt der Gesamtgehalt an Chlor in der wässrigen MSA-Lösung weniger als 50 mg/kg, bevorzugt weniger als 25 mg/kg und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 mg/kg. Bei dem Chlor kann es sich beispielsweise um Chlor in Form von Chloridionen oder in organischen Verbindungen gebundenes Chlor handeln.

MSA-Lösungen mit einem derartig niedrigen Gesamt-Chlorgehalt können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Oxidation von Dimethyldisulfid mittels Salpetersäure mittels des von WO 00/31027 offenbarten Verfahrens, oder aus Ammoniumsulfid und/oder Ammoniumhydrogensulfid durch Umsetzung mit Dimethylsulfat.

Die wässrige MSA-Lösung kann darüber hinaus noch Sulfationen als Verunreinigung enthalten. Die Menge der Sulfationen sollte aber in der Regel weniger als 300 mg/kg, bevorzugt weniger als 200 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 100 mg/kg und insbesondere weniger als 30 mg/kg betragen.

Der Begriff „Handhabung“ soll alle Arten des Umganges mit wässrigen MSA-Lösungen in Vorrichtungen umfassen, um zwar während des gesamten Produktflusses von der Herstellung bis zur Verwendung. Es kann sich insbesondere um die Lagerung, den Transport oder die Verwendung von MSA-Lösungen handeln. Bevorzugt handelt es sich um die Lagerung und/oder den Transport von wässrigen MSA-Lösungen.

Bei den Vorrichtungen kann es sich um alle Arten von Vorrichtungen handeln, welche im Zuge der Handhabung von wässrigen MSA-Lösungen eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie weisen Oberflächen aus Stahl auf, mit denen die wässrigen MSA-Lösungen in Kontakt kommen können. Die Vorrichtungen können hierbei in ihrer Gesamtheit aus derartigen Stählen bestehen, sie können aber selbstverständlich noch andere Materialien umfassen. Beispielsweise kann es sich um Vorrichtungen aus einem anderen Material bzw. einem anderen Stahl handeln, welche mit dem erfindungsgemäßen Stahl ausgekleidet sind.

Bei den Vorrichtungen kann es um geschlossene oder offene Vorrichtungen handeln, beispielsweise um Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe von Tanks, Lagerbehältern, Kessel von Eisenbahn-Kesselwagen, Kessel von Tanklastwagen, Tankcontainern, Reaktionskesseln, Dosiervorrichtungen, Rohrleitungen, Flanschen, Pumpen oder Mess- und Regelbauteile, Wannen, Fässern, Vorrichtungen zum Galvanisieren, Einbauteile von Kesseln wie Strömungsbrecher, Rührer oder Dosierrohre handeln.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei den Stahloberflächen, welche mit der wässrigen MSA-Lösung in Kontakt stehen, um Oberflächen aus austenitischen Stählen mit einem Chromgehalt von 15 bis 22 Gew. % und einem Nickelgehalt von 9 bis 15 Gew. %.

Der Begriff „austenitischer Stahl“ ist dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus „Römpf Online, Version 3.5, Georg Thieme Verlag 2009“.

Der bevorzugte Chromgehalt beträgt 16 bis 20 Gew. %, der bevorzugte Ni-Gehalt 10 bis 14 Gew. %.

- 5 In der Regel umfasst der Stahl darüber hinaus Mangan, und zwar in einer Menge von 1 bis 3 Gew. %.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäß verwendeten Stähle 1 bis 5 Gew. % Molybdän, bevorzugt 1,5 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 Gew. % enthalten.

10

Weiterhin können die Stähle 0,1 bis 2 Gew. % Titan enthalten, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew. %.

Insbesondere kann es sich um Stähle handeln, welche die nachfolgend angegebenen Elemente umfassen (Angaben jeweils in Gew. %):

15

		Mn	Cr	Ni	Mo	Ti
	Stahl 1	ca. 2	18 - 20	ca. 10,5	-	-
bevorzugt	Stahl 2	ca. 2	16 - 18	10.0 - 14.0	2 - 3	-
besonders bevorzugt	Stahl 3	≤ 2	16.5 - 18.5	10.5 - 13.5	2.0 - 2.5	≤ 0.70

Die Temperatur der MSA, die während der Handhabung mit der Stahloberfläche in Berührung steht beträgt in der Regel weniger als 40°C, ohne dass die Erfindung damit auf diese Temperatur beschränkt sein soll. Bevorzugt beträgt die Temperatur 10 bis 40°,
 20 bevorzugt 15 bis 30°C und beispielsweise etwa Umgebungstemperatur.

Die vorliegenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Verwendete Materialien:

25

Für die nachfolgenden Versuche wurden Lösungen von jeweils 70 Gew. % MSA in Wasser eingesetzt. Die Herstellverfahren für die jeweils verwendete MSA sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in Tabelle 2 die analytischen Daten.

30

	Herstellungsverfahren
MSA 1	Oxidation von Dimethyldisulfid gemäß WO 00/31027
MSA 2	Reaktion von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3/\text{NH}_4\text{HSO}_3$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, Fällung von Sulfat mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gefolgt von H_2SO_4 Behandlung
MSA 3	Oxidation von Dimethyldisulfid mit Cl_2 gefolgt von Hydrolyse
MSA 4	Oxidation von Dimethyldisulfid mit Cl_2 gefolgt von Hydrolyse (anderer Hersteller)
MSA 5	Oxidation von CH_3SH mit Cl_2 gefolgt von Hydrolyse

Tab. 1 Herstellung der verwendeten MSA

5

	MSA 1	MSA 2	Vergleich MSA 3	Vergleich MSA 4	Vergleich MSA 5
SO_4^{2-} [mg / kg]	8	155	31	55	56
Cl^- [mg / kg]	< 5	< 5	< 5	7	< 5
NO_3^- [mg / kg]	< 5	8	< 5	9	< 5
NO_2^- [mg / kg]	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Gesamtmetallgehalt [mg / kg]	< 1	< 1	4.2	< 1	< 1
Gesamtgehalt gebundenes Chlor [mg / kg]	< 1	7	350	170	83
Oxidierbare Komponenten [mg / kg]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Tab. 2: Analytische Daten

10

Für die Versuche wurden die in Tabelle 3 angegebenen Stahlsorten eingesetzt. Bei den Stählen Nr. 1, 2 und 3 handelt es sich um austenitische Stähle, bei Nr. V4 um einen martensitischen Stahl (Vergleichsversuch).

Stahl Nr.	Werkstoff- nummer	Dichte [g/cm ³]	C	Mn	Si	P	Cr	Ni	N	Mo	Ti
1	1.4301 / 304	7,92	0.08	2.0	0.75	0.045	18.0- 20.0	10.5	0.1		-
2	1.4401 / 316	7,98	0.08	2.0	0.75	0.045	16.0- 18.0	10.0- 14.0	0.1	2-3	-
3	1.4571 / 316Ti	7,98	≤ 0.08	≤ 2.0	≤ 1.0	≤ 0.045	16.5- 18.5	10.5- 13.5	-	2.0- 2.5	≤ 0.70
V 4	1.4006 / 420	7,7	0,15	1	1	0,04	12,0 - 14,0	-	-	-	-

Tab. 3 Eingesetzte Stahlsorten

5 Durchführung der Versuche:

Die Tests in einem 1-Liter-Glaskolben mit flachem Boden unter Rühren vorgenommen, um die Strömung von MSA zu simulieren. Zur Befestigung wurden Testbleche der oben genannten Stahlsorten eingesetzt (20 mm x 50 mm x 1 mm), mit einer 5 mm-Bohrung versehen, im Ultraschallbad gereinigt, mittels eines Stickstoffgasstromes getrocknet und gewogen. Die Bleche wurden mit einer Halterung aus Teflon in den Kolben gehängt und der Kolben verschlossen. Die MSA im Kolben wurde mittels eines Magnetrührers mit 750 Upm gerührt. Nach Beendigung der Versuche wurde die Bleche aus dem Probegefäß herausgenommen, mit vollständig entsalztem Wasser abgespült, mit einem Fließpapier vorsichtig abgewischt (zur Entfernung grober Korrosionsprodukte), erneut mit vollständig entsalztem Wasser gespült getrocknet und gewogen. Die Versuchsdauer betrug jeweils 7 Tage, die Temperatur 23°C. Bei Stahl Nr. 4 betrug die Versuchsdauer 1 Tag.

Aus der Massendifferenz wurde jeweils die Korrosionsgeschwindigkeit in mm Abtrag/Jahr gemäß nachfolgender Formel berechnet:

$$\text{Korrosionsgeschwindigkeit [mm/a]} = 87600 * \Delta_m / A * \rho * t ,$$

wobei Δ_m die Massenänderung des Bleches [g], A die Fläche des Bleches [cm²], ρ die Dichte des Stahls [g/cm³] und t die Versuchsdauer [h] darstellt. Der Faktor 87600 dient zur Umrechnung von cm/h auf mm/a.

Die Ergebnisse sind in Abbildungen 1 und 2 zusammengestellt.

5 Abbildung 1 zeigt die Korrosionsgeschwindigkeiten (CR) in mm/Jahr für die Stähle Nr. 1
(Abb. 1a), 2 (Abb. 1b), und 3 (Abb. 1c). Die Versuche zeigen dass nur mit den
Methansulfonsäuren, welche einen geringen Gehalt an Gesamtchlor aufweisen bei allen
Versuchen niedrige Korrosionsraten erzielt werden. MSA3 zeigt zwar mit den Stählen nr. 1
und Nr. 3 passable Ergebnisse, nicht aber mit Stahl Nr. 2. Für MSA 1 und Stahl Nr. 1 liegt
10 die Korrosionsrate bei etwa 0,01 mm/a, bei Verwendung der Stähle Nr. 2 und 3 deutlich
unter 0,01 mm/a.

Abbildung 2 zeigt Korrosionsgeschwindigkeiten (CR) in mm/Jahr für den nicht
erfindungsgemäßen martensitischen Stahl Nr. V4. Der Vergleichsversuch zeigt dass die
Korrosionsgeschwindigkeit bei allen Methansulfonsäuren größer ist als 0,1 mm/a, wobei
15 interessanterweise bei Stahl Nr. 4 MSA 3, MSA 4 und MSA 5 mit höherem Chlorgehalt etwas
besser abschneiden als die Chlor-armen MSA 1 und MSA 2. Korrosionsraten von mehr als
0,1.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Handhabung von wässrigen Lösungen von Methansulfonsäure (MSA) mit einer Konzentration von 50 bis 99 Gew. % MSA und einem Gesamtgehalt an Chlor von weniger als 50 mg/kg in Vorrichtungen, bei denen die wässrige MSA-Lösung mit Stahloberflächen in Kontakt ist, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Stahl um austenitische Stähle mit einem Chromgehalt von 15 bis 22 Gew. % und einem Nickelgehalt von 9 bis 15 Gew. % handelt.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stähle weiterhin 1 bis 5 Gew. % Molybdän enthalten.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Stähle weiterhin 0,1 bis 2 Gew. % Titan enthalten.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der MSA im Zuge der Handhabung weniger als 40°C beträgt.
- 20 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der MSA in der wässrigen Lösung 60 bis 80 Gew. % beträgt.
- 25 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Vorrichtungen um Vorrichtungen ausgewählt aus der Gruppe von Tanks, Lagerbehältern, Kessel von Eisenbahn-Kesselwagen, Kessel von Tanklastwagen, Tankcontainern, Reaktionskesseln, Dosiervorrichtungen, Rohrleitungen, Flanschen, Pumpen oder Mess- und Regelbauteilen handelt.

30

35