

SYNERGETISCH WIRKENDE MISCHUNG ZUR VERWENDUNG ALS SAUERSTOFFBINDEMittel UND ALS KORROSIONSinHIBITOR IN WÄSSRIGEN SYSTEMEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine synergistisch wirkende Mischung zur Verwendung als Sauerstoffbindemittel in Dampferzeugern, Kesseln, geschlossenen Kühlsystemen, Fernwärmeanlagen oder Heizungskreisläufen. Durch die Sauerstoffbindung wirkt die Mischung gleichzeitig als Korrosionsinhibitor.

In technischen Dampferzeugern und Kesseln, geschlossenen Kühlsystemen, Fernwärmeanlagen oder Heizungskreisläufen bei denen Metalle mit Wasser in Kontakt kommen, besteht die Gefahr der Korrosion. Die Korrosion wird hervorgerufen durch den in Wasser gelöstem Sauerstoff. Dieser Sauerstoff muss daher entfernt werden, entweder durch mechanisch-physikalische Methoden oder durch chemische Behandlung des Sauerstoffs. Es ist auch möglich, beide Methoden zu kombinieren, in dem man die physikalische Methode gleichzeitig mit den chemischen Methoden kombiniert.

Eine bekannte Methode besteht z.B. in der Kombination von thermischer Entgasung und Dosierung von sog. Sauerstoffbindemitteln, wie das bekannte Hydrazin, oder Natriumsulfit.

Natriumsulfit z.B. ist eine schwerflüchtige Verbindung, deren Reaktionsprodukte mit Sauerstoff zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Kesselwassers beitragen und somit die Eindickung vor allem bei Anlagen, die mit vollentsalztem Wasser betrieben werden, verursacht. Deshalb wurde Hydrazin eingesetzt, weil die Reaktionsprodukte mit Sauerstoff die Leitfähigkeit des Kesselwassers nicht erhöhen.

Hydrazin aber, sowie auch die oft eingesetzten Verbindungen, wie Hydrochinon oder Methylethylketoxim, sind jedoch in Bezug auf die Arbeitssicherheit bedenklich, weil sie toxisch und kanzerogen sind. Anstelle von Hydrazin oder Ketoximen wurden im Laufe der Zeit einige Alternativen vorgeschlagen:

In US 3,983,048 wurde zwar die Verwendung der Verbindung Hydrazin beschrieben, aber es werden dort neben Hydrazin auch Arylamine in katalytischen Mengen mit eingesetzt. Als Arylamine werden, gemäß Spalte 2, ortho oder para-Phenylendiamine eingesetzt. Die Sauerstoff-Entfernung beträgt nach Tabelle 1 dort nach 10 Minuten lediglich 95 % bei Einsatz

von para-Phenylendiamin. Hier konnte durch die Reduktion der Menge an Hydrazin die toxikologische Bedenklichkeit jedoch nicht vollständig ausgeräumt werden.

In der US 4,728,497 wurde Hydrazin nun vollständig durch Aminophenole ersetzt. Als Verbindungsklasse sind sie weniger toxisch und weisen außerdem eine größere Sauerstoffbindungskapazität auf. Zu diesen Verbindungen zählen bspw. 2,4,-Diaminophenol, 5-Methyl-o-Aminophenol, o, oder p-Aminophenol bzw. deren Salze etc. Aus der Tabelle 1 dieser Schrift geht hervor, dass die Aminophenole zwar wirksamer als Hydrazin sind, sie können Sauerstoff bis zu 99 % bei vergleichbaren Bedingungen entfernen, aber dafür ist ihre Reaktionsgeschwindigkeit relativ langsam.

In der US 4,067,960 wurden N, N-Diethylhydroxylamin bzw. deren Salze als alternative Sauerstoffbindemittel zu Hydrazin mit geringem Gefährdungspotential vorgeschlagen.

So wurde beispielsweise, unter anderem im Vergleich mit Hydrazin oder Natriumsulfit, bei Einsatz von N,N-Diethylhydroxylamin /DEHA/ eine Verbesserung der Reduktion des gelösten Sauerstoffes von 96,8 auf 98 % erreicht. Als Katalysatoren mussten aber Hydrochinon, Benzochinon oder Metallsalze eingesetzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die Verwendung dieser Verbindungen ist jedoch aufgrund ihrer Toxizität unerwünscht bzw. nachteilig. Auch die als Katalysatoren eingesetzten Metallsalze, wie Kupfer- oder Kobaltsalze, waren nachteilig, so verursachen sie Kontaktkorrosion oder einige Kobaltsalze sind kanzerogen.

Im Stand der Technik wurde weiterhin versucht DEHA in Kombination mit anderen, weniger toxischen Katalysatoren zu verbessern, vor allem weil DEHA eine relativ langsame Sauerstoffbindung aufweist, wurden in der EP 1 619 272 A1 heterocyclische Verbindungen, die N-substituierte Aminogruppen enthalten, vorgeschlagen, beispielsweise 1-Amino-4-methylpiperazin, 1-Aminopyrrolidin. Zu DEHA und den beiden genannten Verbindungen musste auch noch ein Katalysator auf Basis von mehreren Hydroxylgruppen enthaltenden Phenolen zugegeben werden.

Die Sauerstoffreduktion einer Mischung bestehend aus DEHA, 1-Aminopyrrolidon und Pyrogallol als Katalysator in der Tabelle 4 der EP 1 619 272 A1 zeigt eine Restkonzentration an Sauerstoff nach 20 Minuten von 0,3 mg/L.

Weder die Kombination von DEHA mit N-substituierte Aminogruppen enthaltenden heterocyclischen Verbindungen, noch die alleinige Verwendung von Aminophenolen brachte ein befriedigendes Resultat bei den in der Industrie vorherrschenden Bedingungen in Bezug auf Temperatur und Druck in den Dampferzeugern und vor allem auf die Notwendigkeit in Bezug auf die Schnelligkeit der Sauerstoffentfernung.

US 4,626,411 offenbart eine Mischung zur Entfernung von Sauerstoff und zur Verminderung der Korrosion in Boilern bestehend aus drei Komponenten a, b, und c, wobei Komponente a zu Komponente c im Verhältnis von 10:1 bis 1:10 und Komponente b zur Komponente c im Verhältnis von 10: 1 bis 1:100 vorliegt. Komponente a ist eine Hydroxylaminverbindung, Komponente b eine aromatische Verbindung, zum Beispiel Aminophenol, und Komponente c ist ein Amin, das zur Einstellung des pH-Wertes dient.

In Spalte 5, Zeilen 8 ff wird festgestellt, dass nur die Kombination von neutralisierendem Amin und Hydrochinon einen sehr überraschenden Effekt auf den Anstieg der Reaktionsrate oder Reaktionsgeschwindigkeit des N,N-Diethylhydroxylamins mit dem Sauerstoff bewirkt hat.

Die Verwendung von Hydrochinonen oder auch der Metallkatalysatoren waren jedoch aus Umweltgründen und toxikologischer Sicht nicht angezeigt.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die Verwendung einer Kombination von nur 2 Komponenten nämlich von einem Hydroxylamin, z.B. des N, N-Diethylhydroxylamins, als Komponente a mit einem Arylphenolderivat, z.B. 4-Aminophenol als Komponente b im Verhältnis von 6:1 bis 1:1,5 unter den Bedingungen der industriellen Dampferzeuger, Widererwarten eine synergistische Wirkung bei der Sauerstoffentfernung und damit auch bei der Verminderung der Korrosion zeigt. Diese Kombination weist gegenüber den Einzelkomponenten eine deutlich verbesserte Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. eine erhöhte Sauerstoffbindungsrate auf. Auf die Verwendung einer dritten Komponente, z.B. Chinone oder Hydrochinone, konnte so vorteilhafterweise verzichtet werden.

Die allg. Struktur bzw. Summenformel (I) der Hydroxylamine lautet:

(I)

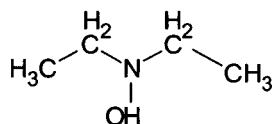


wobei die Substituenten R^1 R^2 gleich oder verschieden sein können und haben die allg. Formel

$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$, wobei $n=1$ bis 5, bevorzugt 1 bis 2.

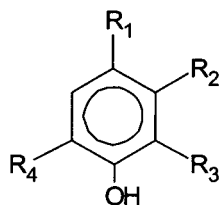
Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente a, kann z.B. N, N-Diethylhydroxylamin, sein, welche die Formel (II) hat:

(II)



Die Komponente b, die Arylphenole haben die allgemeine Strukturformel (III):

(III)



R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind dabei folgendermaßen definiert:

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 stellen unabhängig voneinander

a) $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-N(-R}_5\text{)(-R}_6\text{)}$ oder

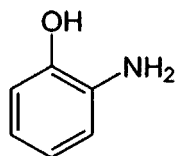
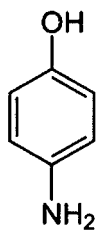
b) OR_7 oder

c) R_8

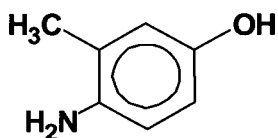
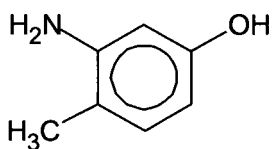
dar, wobei mindestens ein R_1 , R_2 , R_3 und R_4 eine Gruppe $C_mH_{2m+1}-N(-R_5)(-R_6)$ ist. Dabei stellen R_5 , R_6 , R_7 , R_8 jeweils unabhängig voneinander C_nH_{2n+1} dar und n und m ganze Zahlen von 0 bis 4, bevorzugt ganze Zahlen von 0 bis 2.

Erfindungsgemäße und bevorzugte Arylphenolverbindungen sind:

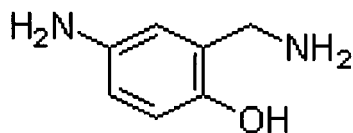
4-Aminophenol und 2-Aminophenol



3-Amino-4-methylphenol und 4-Amino-3-methylphenol



und 4-amino-2-(aminomethyl)-phenol



Die Komponenten a und b liegen im Gewichtsverhältnis zueinander von 6: 1 bis 1: 1,5 insbesondere im Verhältnis von 5: 1 bis 1: 1.

Besonders bevorzugt ist erfindungsgemäß die Kombination von N, N-Diethylhydroxylamin (Komponente a) und 4-Amino-3-methylphenol (Komponente b).

Messmethode:

Die Messung der Sauerstoffkonzentration wurde mit dem Messgerät Sensor InPro 6800 von METTLER TOLEDO durchgeführt.

Mettler-Toledo InPro 6800 Sensoren dienen zur Inline-Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Flüssigkeiten und Gasen.

Die O₂ Sensoren InPro 6800 mit integriertem Temperaturfühler dienen zur Bestimmung von Sauerstoff.

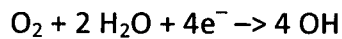
Funktionsprinzip

Der InPro 6800 basiert auf der polarographischen O₂-Messung nach Clark, die wie folgt zusammengefasst werden kann:

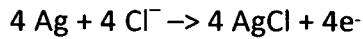
Der Clark-Sensor besteht aus Arbeitselektrode (Kathode), Gegen-/Referenzelektrode (Anode) und einer sauerstoffdurchlässigen Membran, welche die Elektroden vom Messmedium trennt.

Über den Transmitter wird eine konstante Spannung an die Kathode angelegt, um den Sauerstoff zu reduzieren. Die Sauerstoffmoleküle diffundieren vom Messmedium durch die Membran zu den Elektroden und werden an der mit Spannung beaufschlagten Kathode reduziert. Gleichzeitig findet an der Anode eine Oxidation statt, bei der das Anodenmetall (Silber) als Silberionen in den Elektrolyt abgegeben wird. Dadurch wird der Elektrolyt leitend und ein Strom fließt zwischen Anode und Kathode (Ionen-Leitfähigkeit). Der erzeugte Strom wird vom Transmitter gemessen und ist proportional zum Sauerstoffpartialdruck (pO₂) im Messmedium.

Reaktion an der Kathode:



Reaktion an der Anode:



Erfindungsgemäße Beispiele:

In einem mit vollentsalztem Wasser (Leitfähigkeit < 1 µS/cm) gefüllten Kolben, in dem die überstehende Gasmenge minimal ist, wird das Sauerstoffbindemittel zugegeben und nach definierten Zeitpunkten die Sauerstoffkonzentration mittels Elektrode gemessen. Während des Versuches wurde die Lösung mit gereinigtem Stickstoff beaufschlagt.

Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 45 °C.

Der Relative Synergieeffekt RS der Mischung ergibt sich aus der gemessenen Sauerstoffreduktion $\Delta c_g[\text{O}_2](t)$ und der berechneten Sauerstoffreduktion $\Delta c_b[\text{O}_2](t)$ zum Zeitpunkt der Messung t gemäß:

$$\text{RS} = \Delta c_g[\text{O}_2](t) / \Delta c_b[\text{O}_2](t) - 1.$$

Ist $\text{RS} > 0$ liegt eine synergistische Wirkung vor, ist $\text{RS} < 0$ eine antagonistische Wirkung.

Dabei ergibt sich die gemessene Sauerstoffreduktion $\Delta c_g[\text{O}_2](t)$ aus der Differenz der Ausgangssauerstoffkonzentration $c_g[\text{O}_2](0)$ und der gemessenen Sauerstoffkonzentration zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung $c_g[\text{O}_2](t)$:

$$\Delta c_g[\text{O}_2](t) = c_g[\text{O}_2](0) - c_g[\text{O}_2](t)$$

Die Ausgangssauerstoffkonzentration $c_g[\text{O}_2](0)$ betrug 7,1 mg/L.

Die berechnete Sauerstoffreduktion $\Delta c_b[\text{O}_2](t)$ ergibt sich aus dem gewichteten Mittel der gemessenen Sauerstoffreduktionen $\Delta c_g[\text{O}_2](A, t)$ und $\Delta c_g[\text{O}_2](B, t)$ der beiden Einzelkomponenten a und b alleine gemäß

$$\Delta c_b(t) = c(A)/60 \cdot \Delta c_g[\text{O}_2](A, t) + c(B)/60 \cdot \Delta c_g[\text{O}_2](B, t).$$

Dabei stellen c(A) und c(B) die Ausgangskonzentrationen der Komponenten a und b in der Mischung dar.

Beispiel 1: Mischung aus N,N- Diethylhydroxylamin und 4-Aminophenol**Tabelle 1** gemessene Sauerstoffkonzentration $c_g[O_2]$ für Mischungen aus DEHA und 4-Aminophenol

	DEHA	4-Aminophenol	DEHA : 4-Aminophenol	$c_g[O_2]$ (2min)	$c_g[O_2]$ (4min)	$c_g[O_2]$ (6min)
	[mg/L]	[mg/L]		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
$c_g[O_2](A, t)$	60	0	1:0	7	6,7	6,4
	50	10	5:1	6,2	4,8	5,3
	40	20	2:1	6,6	4,7	3,6
	30	30	1:1	6,3	3,8	2,4
	20	40	1:2	6,4	5,2	3,9
	10	50	1:5	6,1	3,7	2,6
$c_g[O_2](B, t)$	0	60	0:1	6	2,3	1,1

Tabelle 2: Relative Synergie RM für Mischungen aus DEHA und 4-Aminophenol**Beispiel 2: Mischung aus N,N-Diethylhydroxylamin und 4-Amino-3-methylphenol**

DEHA	4-Aminophenol	DEHA : 4-Aminophenol	RS(2min)	RS(4min)	RS(6min)
[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]			
50	10	5:1	1,2	0,9	0,1
40	20	2:1	0,2	0,3	0,5
30	30	1:1	0,2	0,3	0,5
20	40	1:2	-0,4	-0,4	-0,2
10	50	1:5	-0,2	-0,2	-0,1

Tabelle 3: gemessene Sauerstoffkonzentration $c_g[O_2]$ für Mischungen aus
N, N-Diethylhydroxylamin (DEHA) und 4-Amino-3-methylphenol

	DEHA	4-Amino-3-methylphenol	DEHA : 4-Amino-3-methylphenol	$c_g[O_2]$ (5min)	$c_g[O_2]$ (10min)	$c_g[O_2]$ (15min)
	[mg/L]	[mg/L]		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
$c_g[O_2](A, t)$	60	0	1:0	6,4	5,7	5,1
	57,14	2,86	20:1	6,2	5,6	5,4
	56,25	3,75	15:1	6,5	5,8	5,5
	54,55	5,45	10:1	6,4	5,6	5,2
	50	10	5:1	6	3,9	2,8
	40	20	2:1	5,3	3,8	2,6
	30	30	1:1	5,4	3,2	1,6
	20	40	1:2	6	4,5	2,6
	10	50	1:5	5,8	3,8	2,3
$c_g[O_2](B, t)$	0	60	0:1	6,1	4,6	1,9

Tabelle 4: Relative Synergie RM für Mischungen aus N, N-Diethylhydroxylamin (DEHA) und 4-Amino-3-methylphenol

DEHA	4-Amino-3-methylphenol	DEHA: 4-Amino-3-methylphenol	RS(5min)	RS(10min)	RS(15min)
[mg/L]	[mg/L]				
57,14	2,86	20:1	0,1	0,0	-0,2
56,25	3,75	15:1	-0,2	-0,2	-0,2
54,55	5,45	10:1	0,0	-0,1	-0,2
50	10	5:1	0,2	0,9	0,6
40	20	2:1	1,3	0,8	0,4
30	30	1:1	1,0	0,9	0,5
20	40	1:2	0,3	0,2	0,0
10	50	1:5	0,5	0,5	0,1

Für beide Mischungen von Komponente a (DEHA) und Komponente b (4-aminophenol; 4-amino-3-methylphenol) zeigt sich ein synergistischer Effekt ($RS > 0$) im Verhältnis von 5:1 bis 1:1.

Die erfindungsgemäße Mischung wird in der Regel in das Kesselspeisewasser zudosiert, zum Beispiel mengenproportional zum Kesselspeisewasser über eine Dosierpumpe. Die Dosierung der Mischung wird üblicherweise so eingestellt, dass im Kondensat und im Kesselwasser eine Mindestkonzentration des N, N-Diethylhydroxylamin nachgewiesen werden kann. Die Erfolgskontrolle kann durch Messung des Eisengehaltes oder durch Inspektion der Anlagenteile erfolgen.

Ansprüche

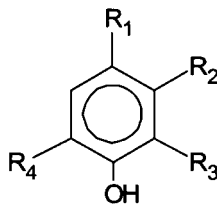
- 1) Synergistisches Sauerstoffbindemittel bestehend aus den Komponenten a und b im Verhältnis von 6:1 bis 1:1,5, bevorzugt im Verhältnis 5:1 bis 1:1, wobei Komponente a ein Dialkylhydroxylamin ist welche die allg. Formel (I) aufweist



und die Substituenten R gleich oder verschieden sein können, wobei $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, mit $n=1$ bis 5, bevorzugt 1 bis 2 ist,

Komponente b ein Arylphenolderivat der Formel (III)

(III)



- ist, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander a) $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-N}(-\text{R}_5)(-\text{R}_6)$ oder b) OR_7 oder c) R_8 darstellen, wobei mindestens ein R_1 , R_2 , R_3 und R_4 eine Gruppe $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-N}(-\text{R}_5)(-\text{R}_6)$ ist und R_5 , R_6 , R_7 , R_8 jeweils unabhängig voneinander die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ haben und m und n ganze Zahlen von 0 bis 4, bevorzugt von 0 bis 2.
- 2) Sauerstoffbindemittel gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis zwischen 6 : 1 und 1 : 1,5, bevorzugt im Verhältnis zwischen 5:1 und 1 : 1 in dem zu behandelnden Wasser vorliegen.
- 3) Sauerstoffbindemittel gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente a, bevorzugt N, N-Diethylhydroxylamin (DEHA), ist.
- 4) Sauerstoffbindemittel gemäß Anspruch 1, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander a) $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-N}(-\text{R}_5)(-\text{R}_6)$ oder b) OR_7 oder c) R_8 darstellen, wobei mindestens ein R_1 , R_2 , R_3 und R_4 eine $-\text{NH}_2$ Gruppe ist. Dabei stellen R_5 , R_6 , R_7 , R_8 jeweils unabhängig voneinander $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ dar und m und n ganze Zahlen von 0 bis 4, bevorzugt von 0 bis 2.

- 5) Sauerstoffbindemittel gemäß Anspruch 4, wobei das Arylphenolderivat ausgewählt ist aus n-Aminophenolen mit $n = 2, 3, 4$, n-Amino-m- C_oH_{2o+1} -phenol oder n-Amino-m- $C_oH_{2o}NH_2$ -phenol, wobei $n = 2, 3, 4$ und $m = 2, 3, 4$, wobei n ungleich m , und o eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt.
- 6) Sauerstoffbindemittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b bevorzugt 4-Aminophenol oder 2-Aminophenol oder 4-Amino-3-methylphenol oder 3-Amino-4-methylphenol oder 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol ist.
- 7) Verwendung der Sauerstoffbindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 6 in industriellen Dampferzeugern, Kesseln, geschlossenen Kühlsystemen, Fernwärmanlagen oder Heizungskreisläufen.