



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 06 249 T2 2004.01.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 045 045 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 06 249.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 107 096.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.04.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.01.2004**

(51) Int Cl.7: **C23F 11/10**
C02F 5/12

(73) Patentinhaber:
Faborga S.A., Genf, CH

(74) Vertreter:
**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:
**Graf, Anton, 1206 Geneva, CH; Frahne, Dietrich
Dr., 72664 Kohlberg, DE**

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung und Verfahren zur Konditionierung von Industrierwasser**

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

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung gehört zum technischen Gebiet der Behandlung von Brauchwasser. Insbesondere bezieht sie sich auf eine Zusammensetzung zur Konditionierung von Wasser zur industriellen Verwendung, insbesondere Kesselspeisewasser, und enthält ein Gemisch mindestens eines alkalisch machenden Amins und einem langkettigen aliphatischen Polyamin, wie weiter unten beschrieben wird. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Konditionieren von Kesselspeisewasser, bei dem eine Zusammensetzung zum Konditionieren von Wasser, wie sie oben beschrieben wird, dem Kesselspeisewasser zugesetzt wird, und schliesslich ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung.

[0002] Im vorliegenden Dokument umfasst der Ausdruck "Kesselspeisewasser" das Wasser, das zur Dampferzeugung eingespeist wird oder nur Geräten zum Erzeugen von Heisswasser eingesetzt wird, beispielsweise Zentralheizungsboiler, Heisswassersysteme im Haushalt und in der Industrie auf der Grundlage einer Beheizung durch Brennstoffe oder Elektrizität, Dampfkessel jeglicher Art einschliesslich Hochleistungs- und Höchstleistungskessel, beispielsweise in elektrischen Kraftwerken, und Zwangsdurchlaufkessel. Je nach der Art und Konstruktion des Kessels kann als Kesselspeisewasser entweder normales Leitungswasser oder aber teilweise oder vollständig entionisiertes Wasser und auch die Dampfkondensate des Kessels verwendet werden. Alle diese Wässer werden von der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0003] Weiterhin umfasst der Ausdruck "Konditionieren" die Behandlung von Wasser mit der Absicht, Korrosion und/oder Kesselstein und andere salzartigen Ablagerungen zu vermeiden oder zumindest stark zu vermindern, wenn das Wasser wie beabsichtigt verwendet wird. Eine derartige Konditionierung besteht im allgemeinen darin, dass man eine oder mehrere chemische Substanzen zum Wasser in Mengen zugibt, die so gering wie möglich sein sollten.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0004] Auf diesem Gebiet ist es allgemein bekannt, wie oben schon erwähnt wurde, dass es erforderlich ist, Anlagen zur Erzeugung von Dampf und Heisswasser gegen Korrosion und/oder Kesselsteinablagerungen zu schützen, damit ein sicherer und störungsfreier Betrieb über lange Zeiten gewährleistet ist. Normalerweise muss das Speisewasser für Durchflusskessel, da Speisewasser für Umlaufkessel und für Zwangsdurchlaufkessel und auch das Einspritzwasser zum Regeln der Dampftemperatur bestimmte und oft sehr strenge Qualitätserfordernisse beim Betrieb des Dampferzeugers auf sichere und wirtschaftliche Art und zur Erzielung derjenigen Reinheit des Dampfes erfüllen, die im Überhitzer und der Abstromturbine gefordert werden. Wenn das System aus Wasser und Dampf im Umlauf geführt wird, darf die Qualität des Wassers und diejenige des Dampfes nicht getrennt und im Zusammenhang mit besonderen Teilen oder Bereichen der Anlage betrachtet werden, sondern stets im Zusammenhang mit dem gesamten Wasser-Dampf-Umlauf.

[0005] Eine weitgehend benutzte Möglichkeit zum Konditionieren von Leitungen ist die Alkalisierung des Wasser-Dampf-Umlaufsystems, was auf der Tatsache beruht, dass die Auflösung von Eisen aus Apparateteilen, die bei sehr hohen Temperaturen beobachtet wird, sich bei Erhöhung des PH-Wertes vermindert. Eine Zusammenfassung bezüglich dem Konditionieren von Speisewasser können in den Regeln für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf in Dampferzeugern mit einem zulässigen Betriebsdruck oberhalb 68 bar, herausgegeben als Regel VGB-R 450 L vom VGB Technische Vereinigung der Grosskraftwerkbetreiber eV, Essen, Deutschland, 1988 entnommen werden.

[0006] Zwangsdurchlaufkessel-Anlagen werden insbesondere in Kraftwerken der Elektrizitätsbetreiber und in grossen Industrieanlagen installiert, da sie als grosse Einheiten eine Dampferzeugung selbst unter überkritischen Bedingungen erlauben, nämlich bei sehr hohen Temperaturen und Drücken. Es ist bekannt, dass der thermische Wirkungsgrad von Kraftwerken aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik mit erhöhten Temperaturen verbessert wird.

[0007] Aufgrund der konstruktiven Bedingungen derartiger Dampferzeuger und aufgrund der Anforderungen, die in den im Abstrom angeordneten Turbinen zu erfüllen sind, ist es erforderlich, salzfreies Wasser zum Speisen der Anlagen einzusetzen. Dieses Wasser erhält man durch eine vollständige Entionisierung von frischem Wasser. Sämtliche Konditioniermittel, die zum Wasser-Dampf-Umlauf zwecks Korrosionsverhinderung zugesetzt werden, müssen im Falle von Zwangsdurchlaufkesseln vollständig dampfflüchtig sein; dies bedeutet, dass die Konditionierung unter Verwendung flüchtiger Konditioniermittel oder Zusammensetzungen ausgeführt wird.

[0008] In der Vergangenheit ist als flüchtiges Konditioniermittel weitgehend Ammoniak verwendet worden. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass es nicht möglich ist, eine gleichmässige Alkalisierung sämtlicher Anlagenteile aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Ammoniak und dessen ungünstiger Verteilung zwischen Wasser und Dampf zu erzielen. Daher sind schon Anstrengungen unternommen worden, weniger flüchtige Basen aufzufinden, und Gemische unterschiedlich flüchtiger Amine sind schon zwecks Verhinderung der unterschiedlichen Korrosionserscheinungen unter den speziellen Phasenübergangsbedingungen bei der Verdampfung, der Kondensation und im Zweiphasengebiet des Nassdampfes untersucht worden.

[0009] Es ist weiterhin schon bekannt geworden, die sogenannten "filmbildenden Amine" in Zusammensetzungen oder Mitteln zum Konditionieren von Wasser einzusetzen. Diese Amine sind zum Schutze von Stahlflächen nützlich; dies wird im einzelnen näher untenstehend ausgeführt. Beispielsweise offenbart die veröffentlichte europäische Patentanmeldung Nr. EP-A1-0'134'365 eine Zusammensetzung zur Korrosionshemmung in Dampferzeugern oder zum Konditionieren von Kesselspeisewasser, in Kraftwerken. Die Zusammensetzung enthält mindestens ein filmbildendes Amin, beispielsweise ein aliphatisches Polyamin mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Molekülteil sowie mindestens ein alkalisierendes Amin, beispielsweise Cyclohexylamin oder einen Aminoalkohol. Es ist ein Versuch an einem experimentellen, kleinen Zwangsdurchlaufkessel bei 100 bar und 305°C unter Verwendung eines Konditionierungsmittels aus 63,5% Stearylaminopropylamin, 31,7% 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 4,8% eines Dispersionsmittels, nämlich eines polyoxyethylierten aliphatischen Polyamins angegeben.

[0010] Die europäische Patentanmeldung Nr. EP-A1-0'807'695 des Anmelders offenbart ein Verfahren zum Konditionieren des Wassers für Hochleistungs-Zwangsdurchlaufkessel mit einem Betriebsdruck von mehr als 150 bar und einer Betriebstemperatur oberhalb 500°C. Dieses Verfahren besteht darin, dass man zum Speisewasser ein ternäres Amingemisch aus 40 bis 70% Monoethanolamin, 30 bis 50% gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und 4 bis 10% eines langkettigen aliphatischen Polyamins zugibt, beispielsweise eines der Amine, die im oben erwähnten Dokument EP-A1-0'134'365 angegeben sind; die oben bezeichneten Prozentzahlen ergänzen einander zu 100%.

[0011] Diese Zusammensetzung ergibt eine perfekte und dauerhafte Schutzwirkung von Hochleistungs-Dampferzeugern gegen Korrosion und schützt das Kondensat des Dampf-Wasser-Systems ebenfalls auf wirksame Weise, da sie gestattet, eine maximale Leitfähigkeit von 0,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und ein pH von 9 und mehr im Kondensat zu erzielen und aufrecht zu erhalten.

[0012] Diese Zusammensetzung vermeidet weiterhin die Anwesenheit eines Dispersionsmittels; selbst chemisch "milde" Dispersionsmittel, die gemäss dem Dokument EP-A1-0'134'365 zu verwenden sind, zeigen sich unter den extremen physikalischen Bedingungen des oben beschriebenen Systems nicht stabil und ergeben saure Zersetzungsprodukte, welche die Reinheit des Kondensats nachteilig beeinflussen. Die Konditionierungsmittel gemäss jenem Dokument erfordern jedoch die Anwesenheit eines Dispersionsmittels, damit man die Mittel korrekt in das System eindosieren kann.

[0013] Eine Zusammensetzung, welche Cumolsulfonat, ein langkettiges aliphatisches Polyamin und Cyclohexylamin enthält, ist in der EP-A-0'677'485 beschrieben. Dieses System weist zusätzlich wesentliche Mengen von Polycarbonsäuren sowie Diethanolamin auf.

[0014] Ein gutes Konditionierungsmittel, welches wirksam die Ablagerung von Kesselstein und das Auftreten von Korrosion verhindert, sollte den folgenden Anforderungen genügen:

Alkalisierung des gesamten Systems in Anlagen mit geschlossenem Kreislauf, insbesondere wo Phasenübergänge auftreten und im Zweiphasengebiet, um die Korrosionsempfindlichkeit metallischer Oberflächen auf ein Minimum zu verhindern;

Bildung einer Membran, welche Kesselstein und Korrosion verhindert, bei Temperaturen unterhalb etwa 200°C;

ausreichende Wärmestabilität bis etwa 560°C, um in der Turbine und im Kondensat wirksam zu bleiben, nachdem der Kessel und seine Überhitzer passiert worden sind;

Leitfähigkeit des Kondensats von der Turbine gemäss den Richtlinien des VGB von höchstens 0,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; ökotoxikologische Zulässigkeit bei korrektem Einsatz; und

annehmbarer Preis bzw. optimales Kosten-Nutzen-Verhältnis.

Zusammenfassung der Erfindung

1. Aufgaben der Erfindung

[0015] Das Konditioniermittel gemäss EP-A1-0'807'696 hat sich nicht nur in Hochleistungsanlagen mit Zwangsdurchlaufkessel als ausserordentlich erfolgreich herausgestellt, sondern auch in Normalleistungsanlagen. Aus dem zitierten Dokument gehen weitere Einzelheiten hervor. Es wurde jedoch gefunden, dass das Mittel in manchen Fällen Nachteile aufweist, welche eine noch weitere Verbreitung verhindern. Es wurde nämlich gefunden, dass das Material einiger Dichtungen und Zwischenlagen, die in Dampferzeugungsanlagen verwen-

det werden, besonders diejenigen, die aus EPDM bestehen (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer), insbesondere in der Wärme durch Cyclohexylamin angegriffen werden.

[0016] Weiterhin ist Cyclohexylamin keine harmlose Substanz; sein MAK-Wert beträgt nur 10 ppm oder 40 mg/m³. Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration), der sich auf die "threshold limit values" der American Conference of Governmental Industrial Hygienic gründet, ist definiert als die Konzentration einer Substanz (in ppm, d. h. cm³ der Substanz, wenn diese in Gasform vorliegt, pro m³ Luft; oder in mg der Substanz pro m³ Luft), welche bei einer Arbeitszeit von 8 Stunden pro Tag toleriert wird und eine Person selbst auf die Dauer nicht schädigt. Es wurde zusätzlich gefunden, dass Cyclohexylamin noch Spuren von Benzol enthält, da es normalerweise aus Benzol bzw. Anilin hergestellt wird; die ausserordentlich strengen gesetzlichen Vorschriften in den meisten Ländern bezüglich Benzol schliessen daher die Verwendung von solchem Cyclohexylamin aus, und die Verbindung muss daher speziell gereinigt werden, was ihren Preis beträchtlich erhöht.

[0017] Schliesslich ist es in besonderen Fällen erwünscht, die relative Menge an Fettpolyamin in der Zusammensetzung zu erhöhen. Dies ist mit den jetzt bekannten Zusammensetzungen noch nicht möglich, da dieses Polyamin nur in begrenzten Mengen in den anderen Bestandteilen löslich bzw. mit ihnen mischbar ist. Jenseits dieser begrenzten Löslichkeit beginnt sich die Zusammensetzung in zwei Schichten zu trennen, nämlich eine hydrophile Schicht, die das wasserlösliche Monoethanolamin und Cyclohexylamin enthält, und eine lipophile Schicht mit dem wasserunlöslichen Fettpolyamin.

[0018] Eine erste und vornehmliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, die Nachteile und Einschränkungen der bekannten Zusammensetzungen zu beseitigen und eine neue Zusammensetzung für die oben beschriebene Verwendung zu entwickeln.

[0019] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues und nutzbringendes Verfahren zur Herstellung der neuen Zusammensetzung zur Inhibierung der Korrosion und/oder der Kesselsteinbildung anzugeben.

[0020] Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Verwendung der neuen Zusammensetzung auf dem Gebiet der Wasserbehandlung.

2. Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0021] Die oben angegebenen Aufgaben werden durch die erfindungsgemässe Zusammensetzung gelöst, welche die folgenden Bestandteile enthält: Monoethanolamin, ein langkettiges aliphatisches Polyamin der Formel



worin bedeuten:

R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 24 Kunststoffatomen,

p eine ganze Zahl von 1 bis 6 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 6,

und ein Salz oder ein funktionelles Derivat einer alkylsubstituierten Arylsulfonsäure. Weiterhin kann die Zusammensetzung noch Cyclohexylamin enthalten, wobei jedoch beabsichtigt ist, dessen Menge bezüglich den Zusammensetzungen, die aus dem Dokument EP-A1-0'807'696 bekannt sind, in dem Sinne zu vermindern, dass das Cyclohexylamin jener Zusammensetzung teilweise oder vollständig durch das genannte Salz oder funktionelle Derivat einer alkylsubstituierten Arylsulfonsäure ersetzt wird. Die Zusammensetzung ist frei von Polycarbonsäure.

[0022] Weitere Merkmale, Vorteile und besondere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gehen aus der folgenden Einzelbeschreibung der Erfindung hervor.

Einzelbeschreibung der Erfindung

[0023] Die in den neun Zusammensetzungen der Erfindung anwesende alkylsubstituierte Arylsulfonsäure als Salz oder ein Derivat der Säurefunktion, die zwecks Abkürzung im folgenden "AAA" bezeichnet wird, dient als hydrotropes Mittel für die anderen Bestandteile der Zusammensetzung und als Träger für das Fettpolyamin in Dampfphase. Während die Zusammensetzungen, die aus der EP-A1-0'807'696 bekannt sind, leicht trübe Flüssigkeiten darstellen, wenn sie zwischen 8 und 10 Gewichtsprozent am genannten Fettpolyamin enthalten, wurde gefunden, dass die neue Zusammensetzung stets klare und ungetrübte Flüssigkeiten darstellen, selbst wenn die Fettaminkonzentrationen diejenigen der bekannten Zusammensetzungen stark übersteigen, d. h. bei etwa 20 bis 25 Gewichtsprozent liegen. Andererseits beeinflusst die AAA die kesselstein- und korrosionsverhindernden Eigenschaften der anderen Bestandteile der Zusammensetzung nicht nachteilig, obwohl es scheint, dass die AAA als solche keine antikorrosiven oder Antikesselsteinmittel darstellen. Dies ist überra-

schend, da die AAA eine Sulfonsäuregruppe enthalten, welche Korrosion hervorrufen könnte. Weiterhin sind die AAA ausserordentlich wärmestabil, und es wurde keine Zersetzung entdeckt, wenn das Natriumsalz von p-Isopropylbenzolsulfonsäure (Natriumcumolsulfonat) in Gegenwart aliphatischer Amine auf 350°C erhitzt wurde.

[0024] AAA-Verbindungen, die in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind beispielsweise alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren und ihre Derivate, worin die Alkylgruppe vorzugsweise eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und tert. Butyl ist. Vorzugsweise befindet sich der Alkylsubstituent in der Parastellung zur Alkylgruppe (Sulfonsäuregruppe). Besondere grundlegende Verbindungen dieser Art sind p-Toluolsulfonsäure, o- und m-Toluolsulfonsäure, 1,3-Dimethyl-4-sulfonsäure und die beiden isomeren Xylolsulfonsäuren; p-Isopropylbenzolsulfonsäure, p-tert. Butylbenzolsulfonsäure, 1,3,5-Trimethylbenzol-4-sulfonsäure, Dialkylaminobenzolsulfonsäure, α -Methylnaphthalin- β -sulfonsäure, andere Alkylnaphthalinsulfonsäuren wie Nekal®, vertrieben von der BASF, Ludwigshafen, Deutschland, usw. Diese Liste ist nicht abschliessend.

[0025] Da die erfindungsgemässen Zusammensetzungen stark alkalisch sein müssen, können die oben angegebenen Sulfonsäuren nicht als freie Säuren verwendet werden, sondern nur als praktisch neutrale Einheiten wie Salze oder bestimmte Derivate. Bevorzugt ist die Verwendung von Salzen, nämlich von Alkalimetallsalzen wie Natrium und Kalium; Ammonium- und Aminsalze wie die Salze mit Ammoniak, niederen Alkylaminen (Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin), niederen Hydroxyaminen (Ethanolamin, Propanolamin), Diaminen (1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan), cyclischen Aminen (Cyclohexylamin) usw. Die Ammonium- und Aminsalze sind besonders interessant, da sie keine Metallionen in das System einbringen und weiterhin überraschenderweise wärmestabil und widerstandsfähig sind, nämlich bis mindestens etwa 500°C. Es wird angenommen, dass diese Salze beim Erhitzen die entsprechenden Sulfonsäureamide (Sulfonamide) bilden, die als sehr stabile Verbindungen bekannt sind. Solche Säureamide können auch von Anfang an anstelle oder zusätzlich zu den Sulfonsäuresalzen eingesetzt werden. Bekannte Sulfonsäureamide sind genau wie die Salze der Säure und die Säure selbst, leicht wasserlöslich, insbesondere die Hydroxyalkylamide.

[0026] Es wurde gefunden, dass die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen verwendeten AAA überragende und teilweise überraschende Eigenschaften zeigen, wenn sie mit den zwei oder drei anderen Komponenten der Zusammensetzungen vermischt werden. Zunächst sind sie ausserordentlich wärmebeständig. Die Verbindungen zeigen eine gute Löslichkeit in Wasser und wirken gleichzeitig als hydrotropes Mittel zur Homogenisierung der Zusammensetzungen (welche klare Präparate bilden) und als mechanischer Träger des Fettpolyamins, welches normalerweise nur schwach dampfflüchtig ist. Da dieses Fettpolyamin diejenige Komponente der Zusammensetzung ist, die am wenigsten wärmebeständig ist, können nun ausreichende Mengen davon vom Dampf in die Turbine befördert werden, da die AAA mehr Fettpolyamin in die Dampfphase bringt, höchstwahrscheinlich in Form ultrafeiner Aerosoltröpfchen. Schliesslich sind die AAA nicht toxisch, besitzen einen hohen MAK-Wert und sind zu niedrigen Preisen leicht zugänglich. Sie können auch leicht gereinigt werden.

[0027] Fettpolyamine, die in den Zusammensetzungen dieser Erfindung verwendet werden können und die unter die obige allgemeine Formel I fallen, sind beispielsweise in der französischen Patentschrift Nr. 1'435'023 geoffenbart. Einige nicht einschränkende Beispiele solcher Polyamine sind Dodecylaminomethylenamin, Dodecylaminodimethylenamin, Dodecylaminotrimethylenamin (N-Stearyl-1,3-propandiamin), die entsprechenden Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylverbindungen, Octadecenylaminotrimethylenamin, Octadecenylamino-di(trimethylamino)-trimethylenamin, Palmitylaminotrimethylenamin usw. Gegenwärtig wird das N-Oleyl-1,3-propandiamin (d. h. Octadecen(9)ylaminotrimethylenamin) bevorzugt, da es in ausreichend reiner Qualität leicht zugänglich ist.

[0028] AAA-Derivate erhält man bequem nach den klassischen organischen Reaktionen, die im einzelnen hier nicht beschrieben werden sollen, da sie dem organischen Chemiker gut bekannt sind. Beispielsweise sind die Sulfonsäureamide durch Umsetzen der Sulfonsäure oder der entsprechenden Sulfonsäurechloride mit Ammoniak oder Aminsalzen leicht zugänglich, oder durch Erhitzen der Ammonium- und Aminsalze.

[0029] Im allgemeinen gilt, dass die korrosions- und kesselsteinverhindernden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gewichtsmässig 5 bis 30% Fettpolyamin der oben angegebenen Formel, 30 bis 70% Monoethanolamin und 20 bis 40% AAA enthalten, wobei sich diese Prozentwerte auf 100% ergänzen. Bevorzugt ist beispielsweise eine Zusammensetzung zur Kesselsteinverhütung, die in der Trockenmasse 5% N-Oleylaminopropylenamin, 60% Monoethanolamin, 20% Cyclohexylamin und 15% Natriumcumolsulfonat enthält, und zur Verhinderung von Korrosion in einem Zwangsdurchlauf-Hochleistungskessel für Kraftwerke eine Zusammensetzung aus 15% N-Oleylaminopropylenamin, 60% Monoethanolamin und 25% des Monoethanolaminsalzes von Cumolsulfonsäure. Im allgemeinen können 10 bis 90% des AAA in den Zusammensetzungen durch Cyclohexylamin ersetzt werden; solche Zusammensetzungen, welche noch Cyclohexylamin enthalten, werden im allgemeinen nicht für Hochleistungszwecke eingesetzt und vor allem gegen die Ablagerung von Kesselstein bei relativ niederen Temperaturen verwendet, wobei sie eher niedrige Mengen an Fettpolyamin enthalten, normalerweise etwa 5 bis 8 Gew.-%.

[0030] Die Zusammensetzungen der Erfindung können sich wie oben beschrieben zusammensetzen, d. h. als Stoffe, die kein Wasser oder ein anderes Lösungsmittel enthalten; da sie aber als Wasserzusatzmittel verwendet werden, können sie auch als wässrige Präparate formuliert werden. Dies ist bevorzugt, wenn die Zusammensetzungen ausgehend aus wässrigen Lösungen ihre Komponenten hergestellt werden. Solche wässrigen Zusammensetzungen können beispielsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% der aktiven, trockenen Zusammensetzung enthalten.

[0031] Die folgende Tabelle führt einige erfindungsgemässe Zusammensetzungen auf. Alle Mengen sind in Gew.-% bezogen auf die gesamte Zusammensetzung angegeben. Sämtliche Zusammensetzungen der Tabelle können in wasserfreier Form oder verdünnt mit Wasser als relativ konzentrierte Grundformulierung vorliegen (20 bis 25 Gew.-%). Bezüglich der Herstellung der Zusammensetzungen wird auf das weiter unten Gesagte verwiesen.

Tabelle I

Verbind. No.	Filmamin, %	Monoethanol- amin, %	AAA, %	Cyclohexyl- amin, %
1	F1: 5	55	A1: 10	30
2	F1: 10	50	A1: 20	20
3	F1: 15	45	A1: 30	10
4	F1: 20	40	A2: 40	-
5	F1: 25	45	A4: 30	-
6	F2: 10	50	A3: 40	-
7	F1: 15	55	A3: 30	-
8	F1: 15	60	A4: 25	-

A1: Natriumcumolsulfonat (handelsüblich von Klaus F. Meyer GmbH., Fussgönheim, Deutschland)

A2: Cumolsulfonsäure, Cyclohexylaminsalz (siehe unten stehende Herstellung 1), verwendet als 20 gew.-%ige wässrige Lösung

A3: Cumolsulfonsäure-ethanolamid (siehe unten stehende Präparation 2)'

A4: Cumolsulfonsäure-ethanolaminsalz (erhalten analog A2)

F1: N-Oleyl-1,3-propandiamin

F2: Dodecylaminotrimethylenamin (= N-Stearyl-1,3-propandiamin).

Herstellung der AAA-Verbindungen

1. Cumolsulfonsäure, Cyclohexylaminsalz (A2)

[0032] 20 g (0,1 Mol) p-Isopropylbenzolsulfonsäure werden unter Rühren in 80 q entionisiertem Wasser gelöst. Die Lösung wird zum Kochen gebracht und wird dann auf Zimmertemperatur abgekühlt.

[0033] 11,0 g (0,11 Mol) Cyclohexylamin werden unter CO₂-freiem Stickstoff in 45 ml entionisiertem und kohlendioxidfreiem Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter fortlaufendem Rühren und unter einem CO₂-freiem Schutzgas langsam zur wie oben hergestellten Sulfonsäurelösung gegeben. Das Reaktionsgemisch, welches ein pH von etwa 8,5 aufweist, ist zur Verwendung in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen bereit.

2. Cumolsulfonsäure-monoethanolamid (A3)

a) 12 g Cumol werden nach an sich bekannten Techniken mit überschüssigem Sulfurylchlorid (SO₂Cl₂) in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu p-Isopropylbenzolsulfonylchlorid umgesetzt, welches aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

b) 22,3 g (0,1 Mol) p-Isopropylbenzolsulfonylchlorid werden in 200 ml wasserfreiem Alkohol suspendiert und das Gemisch zum Rückfluss erhitzt. Zum siedenden Gemisch wird eine Lösung aus 152 g (0,25 Mol) Ethanolamin (2-Aminoethanol) in 300 ml wasserfreiem und kohlendioxidfreiem Ethanol unter Rühren und unter kohlendioxidfreiem Stickstoff als Schutzgas zugegeben.

[0034] Das Ganze wird nach Beendigung der Zugabe der Ethanolaminlösung weiter eine Stunde lang am

Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch lässt man auf Zimmertemperatur abkühlen und stellt es über Nacht beiseite. Das gebildete und auskristallisierte Ethanolammoniumchlorid wird abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum zum Trocknen gebracht und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Das trockene p-Cumolsulfonsäure-ethanolamid wird als weisse, wasserlösliche Kristalle gewonnen.

Herstellung der Zusammensetzungen

[0035] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können durch einfaches Vermischen ihrer Bestandteile hergestellt werden. Wie es schon oben erwähnt wurde, können die Zusammensetzungen auch als wässrige Präparate formuliert werden. In beiden Fällen erhält man homogene, klare Mischungen.

[0036] Zum Erreichen der besten Ergebnisse wird es jedoch empfohlen, einen bestimmten Weg einzuschlagen. Vorzugsweise wird das folgende Verfahren angewendet: Zur Herstellung wässriger Formulierungen wird flüssiges Monoethanolamin im gewünschten Gewichtsverhältnis mit dem Fettpolyamin vermischt. Zu diesem Gemisch, welches gegebenenfalls noch Cyclohexylamin enthält, gibt man eine relativ konzentrierte wässrige Lösung des AAA unter Rühren. Das Rühren wird etwa 30 Minuten lang fortgesetzt. Manchmal ist leichtes Erwärmen notwendig. Man erhält eine relativ konzentrierte wässrige Formulierung, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Vorzugsweise nimmt man reines, entmineralisiertes und kohlendioxidfreies Wasser zum Verdünnen. Weiterhin werden sämtliche Herstellungsschritte mit solchem Wasser und unter einem kohlendioxidfreien Schutzgas ausgeführt (beispielsweise Luft oder Stickstoff). Das pH dieser wässrigen Formulierungen liegt im allgemeinen zwischen 11 und 13.

[0037] Besondere, jedoch einfache Massnahmen sollten ergriffen werden, um die wirksamsten Zusammensetzungen zu erhalten und beizubehalten. Daher wird zusätzlich zu den gerade beschriebenen Massnahmen empfohlen, gereinigte Ausgangsprodukte zu verwenden und die Zusammensetzungen in versiegelten Behältern oder unter ähnlichen Bedingungen aufzubewahren, wo sie nicht in Berührung mit der Atmosphäre gelangen, sofern diese sauren Gase wie Kohlendioxid und schwefelhaltige oder stickstoffhaltige Säuren enthält.

[0038] Die neuen erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden auf die gleiche Weise verwendet wie diejenigen, die auf diesem Gebiet bereits bekannt sind. Zur Verhinderung von Kesselstein werden etwa 10 bis 20 ppm davon in das Speisewasser oder Umlaufwasser eingespeist und aufrecht erhalten. Kesselstein-schutz erfordert weniger Zusammensetzung, nämlich etwa 0,5 bis 5 ppm. Einfache Versuche genügen, um die zu verwendenden Mindestmengen zu ermitteln.

[0039] Die Wirksamkeit der neuen Zusammensetzungen in einer technischen Anlage wurde untersucht, nämlich einem Kraftwerkblock mit einem Zwangsdurchlaufkessel mit einem Betriebsdruck von 112 bar (d. h. 11,2 MPa), Frischdampf-temperatur 525°C, und mit vier Turbinen mit einer Leistung von je 28 MW. Eine erfindungsgemässe wässrige Zusammensetzung, enthaltend 3 g/l N-Oleylaminopropylamin, 12 g/l Monoethanolamin und 5 g/l des Monoethanolaminsalzes der Cumolsulfonsäure, wurde kontinuierlich in das Kesselspeisewasser in solchen Mengen eingespeist, dass das Umlaufwasser 7 bis 8,5 ppm dieser Verbindungen enthielt (überwacht mit einem speziellen Photocolorimeter, welches das Polyamin ermittelt, dessen Konzentration bei diesem Versuch etwa 1 ppm betrug?). Aus dem Frischdampf wurden in gleichmässigen Abständen Proben entnommen, diese durch Abkühlen kondensiert, das Kondensat durch einen stark sauren Ionenaustauscher hindurchgeleitet und die Leitfähigkeit am Ausgang des Ionenaustauschers gemessen. Der pH-Wert des Kondensats vor dem Ionenaustauscher lag im Gebiet von 9,4 bis 9,6 und die Leitfähigkeit wurde zu etwa 0,14 bis 0,155 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gemessen.

[0040] Die Anlage wurde ohne Unterbrechung etwa 6 Monate lang betrieben, sodann heruntergefahren, und eine Turbine wurde zur Inspektion geöffnet. Die Oberfläche der Turbinenschaufeln war ausserordentlich glatt und glänzend. Unter den gleichen Bedingungen, jedoch unter Verwendung einer Mischung aus Ammoniak und Hydrazin zum Konditionieren, zeigten die Turbinenschaufeln feine Nadellöcher, hervorgerufen durch Korrosions-Lochfrass.

[0041] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen und ihr Herstellung und Verwendung können im Rahmen des Wissens und Könnens eines Fachmanns modifiziert werden, ohne dass dadurch der Schutzbereich der Erfindung verlassen wird, der durch die Ansprüche definiert ist. Beispielsweise können als Additive kleine Mengen anderer Bestandteile zugelassen werden, die unter den Verwendungsbedingungen inert sind, beispielsweise andere alkalische Amine als diejenigen, die oben als Beispiele angegeben sind.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zum Konditionieren von Industrierwasser zwecks Verhinderung von Kesselstein und Korrosion, worin die Zusammensetzung mindestens Monoethanolamin als alkalischendes Amin sowie ein langkettiges aliphatisches Polyamin enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung weiterhin einen auf einer alkylsubstituierten Arylsulfonsäure basierenden Bestandteil in Form deren Salze oder Säureamid-derivate enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Cyclohexylamin enthält.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Cyclohexylamin 10 bis 90 Gew.-% des genannten Salzes oder Säureamidderivates der alkylsubstituierten Arylsulfonsäure ersetzt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte langkettige aliphatische Polyamin der allgemeinen Formel



entspricht, worin bedeuten: R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen;
p eine ganze Zahl von 1 bis 6, und
n eine ganze Zahl von 1 bis 6.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie N-Oleyl-1,3-propandiamin als langkettiges aliphatisches Polyamin enthält.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie N-Stearyl-1,3-propandiamin als langkettiges aliphatisches Polyamin enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der auf der genannten alkylsubstituierten Arylsulfonsäure basierende Bestandteil ausgewählt ist aus Alkalimetallsalzen, Niederalkylaminosalzen, Säureamiden und Säurehydroxyamiden von alkylsubstituierten Benzol- und Naphthalinsulfonsäuren und von Dialkylaminobenzolsulfonsäuren.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Natrium-, Kalium-, Ethanolamin- oder Cyclohexylaminsalz, von p-Cumolsulfonsäure enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wässrige Formulierung vorliegt, welche 10 bis 30 Gew.-% an Wirkstoffen als Trockenmasse enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die genannten Bestandteile in Gewichtsverhältnissen von 5 bis 30% an genanntem langkettigen aliphatischen Polyamin, von 30 bis 70% an genanntem Monoethanolamin und von 20 bis 40% an genanntem Bestandteil auf Basis alkylsubstituierter Arylsulfonsäure enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, bei der 10 bis 90 Gew.-% der genannten alkylsubstituierten Arylsulfonsäure durch Cyclohexylamin ersetzt sind.

12. Verfahren zum Konditionieren von Industrierwasser, insbesondere Kesselspeisewasser, gekennzeichnet durch eine Zugabe einer wirksamen Menge einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zum genannten Wasser.

13. Verfahren nach Anspruch 12 zum Konditionieren von Speisewasser für Zwangsdurchlauf-Dampfkessel mit einem Arbeitsdruck von mehr als 150 bar und einer Betriebstemperatur von über 500°C zwecks Verhinderung von Korrosion, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung zugegeben wird, die frei von Cyclohexylamin ist, und wobei die Leitfähigkeit des Kondensats kleiner als etwa $0,2 \mu S \cdot cm^{-1}$ und sein pH höher als etwa 9 ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass im genannten Kesselspeisewasser eine Konzentration der genannten Zusammensetzung von 0,5 bis 5 ppm aufrechterhalten wird.

15. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ein Gemisch aus Monoethanolamin und langkettigem aliphatischem Polyamin erstellt wird, dem Gemisch eine wässrige Lösung der AAA und gegebenenfalls auch des Cyclohexylamins unter Rühren zugefügt wird, wobei eine relativ konzentrierte wässrige Formulierung erhalten wird, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass reines, entmineralisiertes und kohlendioxidfreies Wasser zur Verdünnung verwendet wird, und dass alle Herstellungsschritte unter Verwendung von solchem entmineralisierten und kohlendioxidfreien Wasser und unter kohlendioxidfreiem Schutzgas ausgeführt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Zusammensetzung gereinigte Bestandteile verwendet werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen