



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

97 EP 0 742 277 B 1

10 DE 696 22 319 T 2

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 10 G 75/02

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 696 22 319.8
- 96 Europäisches Aktenzeichen: 96 303 031.7
- 96 Europäischer Anmeldetag: 30. 4. 1996
- 97 Erstveröffentlichung durch das EPA: 13. 11. 1996
- 97 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 17. 7. 2002
- 47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20. 2. 2003

DE 696 22 319 T 2

- 30 Unionspriorität:  
435405 10. 05. 1995 US
- 73 Patentinhaber:  
Nalco/Exxon Energy Chemicals, L.P., Sugarland,  
Tex., US
- 74 Vertreter:  
LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München
- 84 Benannte Vertragstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

72 Erfinder:  
Babaian-Kibala, Elizabeth, Fulshear, Texas 77441,  
US; Hyatt, G John, Missouri City, texas, US; Rose,  
Theodore J., Moores Town, New Jersey 08057, US

54 Anwendung von Sulfidierungsmittel zum Erhöhen der Wirksamkeit von Phosphor in  
Hochtemperaturkorrosionkontrolle

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).

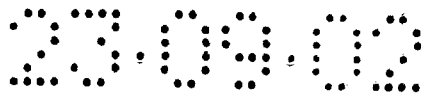
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 22 319 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein die Verwendung von Sulfidierungsmitteln zur Erhöhung der Wirksamkeit von Phosphor bei der Eindämmung von Hochtemperatur-Angriffen. Die in Kombination eingesetzten Korrosionsmittel sind ein Phosphatester und ein organisches Polysulfid.

Naphthensäure-Korrosion stellt für die Raffinerungsindustrie seit vielen Jahren ein Problem dar. Dieses korrodierende Material besteht überwiegend aus monozyklischen oder bityklischen Carbonsäuren mit einem Siedepunktsbereich zwischen 350 und 650 °F. Diese Säuren neigen dazu, sich während der Rohöl-Destillation in den schwereren Fraktionen zu konzentrieren. Daher sind Orte wie Ofenrohre, Übertragungsleitungen, Innenteile von Fraktionierungstürmen, Feed- und Rückflussabschnitte von Kolonnen, Wärmetauscher, Kolonnenböden und Kühler die primären Angriffspunkte für Naphthensäure. Außerdem kann es, wenn Rohölvorräte mit hohem Naphthensäuregehalt verarbeitet werden, in den Kohlenstoffstahl- und Ferritstahl-Ofenrohren und Kolonnenböden zu starker Korrosion kommen. In der letzten Zeit ist das Interesse daran, diese Art der Korrosion in Kohlenwasserstoff-Verarbeitungseinheiten einzudämmen, aufgrund des Vorhandenseins von Naphthensäure in Rohöl aus Gebieten wie China, Indien und Afrika gestiegen.

Rohöle sind Kohlenwasserstoff-Gemische, die eine Bandbreite von Molekülstrukturen und folglich eine Bandbreite physikalischer Eigenschaften aufweisen. Die physikalischen Eigenschaften von Naphthensäuren, die in den Kohlenwasserstoffgemischen enthalten sein können, variieren auch mit den Änderungen im Molekulargewicht, ebenso wie mit der die Säure enthaltenden Ölquelle. Daher ist nicht viel über die Charakterisierung und das Verhalten dieser Säuren bekannt. Ein bekanntes Verfahren, das eingesetzt wird, um die Säurekonzentration in Rohöl zu "quantifizieren", ist KOH-Titration des Öls. Das Öl wird mit KOH, einer starken Base, bis zu einem Endpunkt titriert, der gewährleistet, dass alle Säuren in der Probe neutralisiert worden sind. Die Einheit dieser Titration ist mg. KOH/mg Probe und wird als Gesamtsäurezahl ("total acid number",

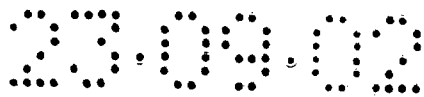


TAN) oder Neutralisationszahl bezeichnet. Beide Begriffe werden in der Anmeldung austauschbar verwendet.

Die TAN-Einheit wird üblicherweise verwendet, da es nicht möglich ist, die Azidität des Öls bezogen auf Mol Säure oder irgendeinen anderen der üblichen analytischen Begriffe für den Säuregehalt zu berechnen. Bei der Raffination wird TAN als allgemeine Anleitung zur Vorhersage der Naphthensäurekorrosion verwendet. Beispielsweise wird das Rohöl bei der Raffination häufig zu einer TAN = 0,5 gemischt, wobei angenommen wird, dass es bei diesen Naphthensäurekonzentrationen nicht zu Korrosion kommt. Mit dieser Maßnahme ist es jedoch nicht gelungen, Korrosion durch Naphthensäure zu verhindern.

Die Naphthensäure-Korrosion ist stark temperaturabhängig. Der allgemein angenommene Temperaturbereich für diese Korrosion liegt zwischen 205 °C und 400 °C (400 °F und 750 °F). In der veröffentlichten Literatur gibt es bisher keine Berichte über Korrosionsangriff durch diese Säuren unter 205 °C. Was die Obergrenze betrifft, weisen die Daten darauf hin, dass die Korrosionsraten ein Maximum bei etwa 600 bis 700 °F erreichen und dann abzunehmen beginnen.

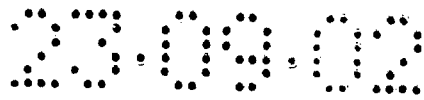
Die Konzentration und die Geschwindigkeit des Säure/Öl-Gemisches sind ebenfalls wichtige Faktoren, die die Naphthensäurekorrosion beeinflussen. Das zeigt sich im Aussehen der Oberflächen, die von Naphthensäurekorrosion betroffen sind. Die Art der Korrosion kann von den Mustern und Farbvariationen in den korrodierten Oberflächen abgeleitet werden. Unter manchen Bedingungen wird die Metalloberfläche gleichmäßig dünner. Ausgedünnte Bereiche treten auch auf, wenn kondensierte Säure die Wand eines Gefäßes entlang abläuft. Alternativ dazu kommt es in Gegenwart von Naphthensäure zu Rostanfressung, häufig in Rohrleitungen oder an den Schweißnähten. Üblicherweise ist das Metall an der Außenseite der Rostanfressung mit einem dicken, schwarzen Sulfidfilm bedeckt, während die Oberfläche der Rostanfressung aus hellem Metall besteht oder nur von einem dünnen, grauen bis schwarzen Film bedeckt ist. Daneben ist



ein weiteres Korrosionsmuster Erosionskorrosion, die ein charakteristisches Muster aus Rillen mit scharfen Kanten aufweist. Die Oberfläche erscheint sauber ohne sichtbare Nebenprodukte. Das Metallkorrosionsmuster ist ein Indikator für den Flüssigkeitsstrom innerhalb des Systems, da verstärkter Kontakt mit den Oberflächen ermöglicht, dass ein größeres Ausmaß an Korrosion stattfindet. Daher liefern die Korrosionsmuster Informationen über den Korrosionsvorgang, der stattgefunden hat. Auch ist der TAN-Wert, der das Verhalten auslöst, umso niedriger, je komplexer die Korrosion ist, d.h. mit zunehmender Komplexität von Gleichförmigkeit über Rostanfressung bis zu Erosionskorrosion.

Die von den Korrosionsmustern gelieferte Information gibt Aufschluß darüber, ob Naphthensäure das korrodierende Mittel ist oder der Korrosionsvorgang als Ergebnis eines Angriffs durch Schwefel auftritt. Die meisten Rohöle enthalten Schwefelwasserstoff und bilden daher leicht auf Kohlenstoffstahl Eisensulfidfilme. In allen Fällen, die im Labor oder im Feld beobachtet worden sind, sind die Metalloberflächen mit irgendeinem Film bedeckt gewesen. Eine Analyse eines typischen Films wird in Fig. 1 gezeigt. In Gegenwart von Schwefelwasserstoff ist der gebildete Film immer Eisensulfid, während in den wenigen Fällen, in denen Tests unter Schwefel-freien Bedingungen durchgeführt worden sind, das Metall mit Eisenoxid bedeckt ist, da immer ausreichend Wasser oder Sauerstoff vorhanden ist, um auf den Metallproben einen dünnen Film zu erzeugen.

Tests, die eingesetzt wurden, um das Ausmaß der Korrosion zu bestimmen, können auch als Indikatoren für die Art der Korrosion dienen, die innerhalb einer bestimmten Kohlenwasserstoffbehandlungseinheit auftritt. Metallproben können dem System zugesetzt werden. Während sie Korrosion erfahren, verlieren sie Material. Dieser Gewichtsverlust wird in  $\text{mg/cm}^2$ -Einheiten aufgezeichnet. Daraufhin kann die Korrosionsrate aufgrund von Gewichtsverlust-Messungen ermittelt werden. Dann wird das Verhältnis zwischen Korrosionsrate und Korrosionsprodukt ( $\text{mpy/mg/cm}^2$ ) berechnet ("mpy" = Millimeter pro Jahr). Das ist ein weiterer Indikator für die Art des Korrosionsvorgangs, der stattgefunden hat, denn, wenn das Verhältnis unter 10 liegt, wurde festgestellt, dass



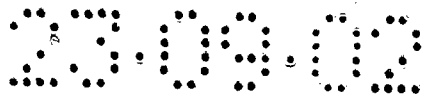
Naphthensäure nur geringfügig oder überhaupt nicht zum Korrosionsvorgang beigetragen hat. Wenn das Verhältnis jedoch 10 übersteigt, trägt Naphthensäure wesentlich zum Korrosionsvorgang bei.

Es ist wichtig, zwischen Sulfidierungsangriff und durch Naphthensäure verursachter Korrosion zu unterscheiden, da in Abhängigkeit vom Korrosionsmittel unterschiedliche Gegenmaßnahmen erforderlich sind. Üblicherweise wird eine Verzögerung der durch Schwefelverbindungen verursachten Korrosion bei erhöhten Temperaturen bewirkt, indem die Chrommenge in der Legierung erhöht wird, die bei der Kohlenwasserstoff-Behandlungseinheit zum Einsatz kommt. Es kann eine Bandbreite von Legierungen von 1,25 % Cr bis 12 % Cr oder sogar darüber eingesetzt werden. Unglücklicherweise weisen diese nur geringfügige oder überhaupt keine Beständigkeit gegen Naphthensäure auf. Um die korrodierenden Wirkungen von Schwefel und Naphthensäure auszugleichen muss ein Austenit-Edelstahl eingesetzt werden, der zumindest 2,5 % Molybdän enthält. Siehe Craig, NACE Corrosion 95 Meeting, Dok. Nr. 333, 1995. Um die Kosten des Einsatzes von Schwermetalllegierungen in der gesamten Kohlenwasserstoff-Behandlungseinheit zur Verhinderung von Korrosion zu vermeiden, ist nach wirksamen Alternativen gesucht worden.

Ein Ansatz umfasst das Mischen von Ölen mit niedriger Säurezahl mit korrodierenden Ölen mit hoher Säurezahl, um die Gesamt-Neutralisationszahl zu verringern.

Ein alternativer Ansatz besteht darin, eine wirksame chemische Behandlung einzusetzen, um die Naphthensäure-Korrosion zu bekämpfen. US-Patent Nr. 4.600.518 offenbart Cholin als wirksames Mittel zur Neutralisierung von Naphthensäuren, die in bestimmten Brennstoff- und Schmierölen zu finden sind.

Ein weiterer Ansatz zur Verhinderung von Naphthensäure-Korrosion besteht im Einsatz eines chemischen Mittels zur Bildung einer Barriere zwischen dem Rohöl und den Geräten der Kohlenwasserstoff-Verarbeitungseinheit. Diese Barriere oder dieser Film ver-



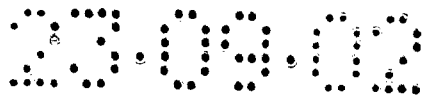
hindert, dass korrodierende Mittel die Metalloberfläche erreichen, und ist im Allgemeinen ein hydrophobes Material. Gustavsen et al., NACE Corrosion 89 Meeting, Dokument Nr. 449, 17.-21. April 1989, nennt im Detail die Anforderungen für ein gutes Filmbildungsmittel. Die US-A-5.252.254 offenbart ein derartiges Filmbildungsmittel, sulfo- niertes, Alkyl-substituiertes Phenol, das gegen Naphthensäure-Korrosion wirksam ist.

Phosphor-hältige Naphthensäure-Korrosionshemmer werden von Zetlmeisl et al., US-A-4.941.994 offenbart. Dialkyl- oder Trialkylphosphite allein oder in Verbindung mit einem Thiazolin wurden verwendet, um Korrosion auf Metalloberflächen zu verhindern.

Shell et al., US-A-4.024.050 offenbaren Phosphat- und Phosphitmono- und -diester in geringen Mengen als Fouling-verhütende Additive in Rohölsystemen, die als Feedmate- rial bei der Erdölraffination eingesetzt werden. Gemäß Shell et al., US-A-4.024.051 ha- ben sich auch anorganische phosphorhaltige Säuren und Salze in geringen Mengen als Antifoulingmittel in Rohölsystemen erwiesen.

Die am 26. Jänner 1993 an Petersen et al. ausgegebene US-A-5.182.013 beschreibt ein weiteres Verfahren zum Hemmen der Naphthensäure-Korrosion von Rohöl, das das Ein- bringen einer wirksamen Menge eines organischen Polysulfids in das Öl umfasst. Das ist ein weiteres Beispiel für eine Korrosions-hemmende Schwefel-Spezies. Sulfidierung als Korrosionsquelle wurde oben im Detail erörtert. Obwohl das Verfahren nicht vollstän- dig geklärt ist, ist festgestellt worden, dass Schwefel zwar in geringen Mengen ein wirk- sames korrosionshemmendes Mittel sein kann, aber in ausreichend hohen Konzentratio- nen zu einem Korrosionsmittel wird.

Phosphor kann ohne Schwefel eine wirksame Barriere gegen Korrosion bilden. In der US-A-5.314.643 werden bestimmte Erdalkalimetallphosphonatphenatsulfide eingesetzt, um die Naphthensäure-Korrosion zu verringern. Im Gegensatz dazu haben die Erfinder des vorliegenden Anmeldungsgegenstandes herausgefunden, dass die Zugabe von Poly- sulfiden zum Verfahrensstrom, der Phosphor enthält, einen Film ergibt, der sowohl aus



Sulfiden als auch Phosphaten besteht. Das führt sowohl zu einem verbesserten Leistungsvermögen als auch zu einem verringerten Phosphorbedarf. Die vorliegende Erfindung betrifft die beabsichtigte Zugabe von Polysulfiden zum Verfahrensstrom, wenn Materialien aus Phosphor-Basis zur Korrosionseindämmung verwendet werden, um diese Wechselwirkung zu verstärken.

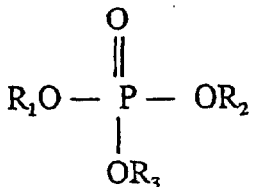
### Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist die Elementenanalyse der Zusammensetzung eines typischen Films, der an der Außenseite einer Rostanfressung zu finden ist.

### Beschreibung der Erfindung

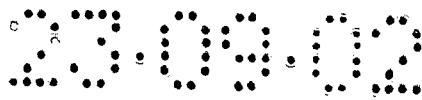
Die Erfindung umfasst ein Verfahren zum Hemmen von Naphthensäure-Korrosion in einem Kohlenwasserstoffsystem mit hoher Temperatur, umfassend das Zuführen zum System:

a) eines Phosphatesters der Formel:



worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig voneinander aus der aus Wasserstoff und Gruppierungen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ausgewählt sind, und  $R_3$  eine Gruppierung ist, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweist; und

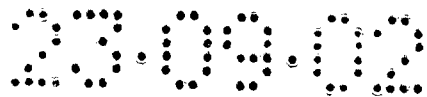
b) eines Polysulfids der Formel  $\text{R}-(\text{S})_x-\text{R}^1$ , worin  $\text{R}$ ,  $x$  und  $\text{R}^1$  wie nachstehend definiert sind. Wenn  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Kohlenstoff-hältige Gruppen sind, können sie aus der aus Alkyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl- und Arylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ausgewählt werden.



Das Verhältnis zwischen dem Polysulfid und dem Phosphatester liegt im Bereich von 4:0,25 bis 0,25:4. Vorzugsweise liegt das Verhältnis zwischen dem Polysulfid und dem Phosphatester im Bereich von 3:1 bis 0,25:4. Am meisten bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen Polysulfid und Phosphatester im Bereich von 1:1 bis 1:4. Die Geschwindigkeit des behandelten Kohlenstoffstroms beträgt vorzugsweise 1,52 bis 76,2 m/s (5 bis 250 Fuß pro Sekunde). Die Phosphatgruppe des Phosphatesters kann aus der aus Phosphat, Diphosphat, Triphosphat, Thiophosphat, Dithiophosphat und Trithiophosphat bestehenden Gruppe ausgewählt werden. Typische Beispiele für andere geeignete Phosphatester sind: Methylphosphat, Ethylphosphat, n-Propylphosphat, Isopropylphosphat, Butylphosphat, Pentylphosphat, Hexylphosphat, Cyclohexylphosphat, Heptylphosphat, Nonylphosphat, Decylphosphat, Laurylphosphat, Cetylphosphat, Octadecylphosphat, Heptadecylphosphat, Phenylphosphat, Benzylphosphat, Tolyphosphat, Methylphenylphosphat und Amylphenylphosphat. Die spezifische Nennung eines bestimmten Monoesters an dieser Stelle umfasst implizit auch die Nennung des entsprechenden Diesters; so umfasst beispielsweise Methylphosphat auch Dimethylphosphat. Die Menge an Phosphatester, die dem Kohlenwasserstoffstrom zugegeben wird, kann 5 bis 500 ppm betragen. Vorzugsweise beträgt die dem Kohlenwasserstoffstrom zugeführte Menge an Phosphatester 5 bis 200 ppm. Am meisten bevorzugt beträgt die dem Kohlenwasserstoffstrom zugesetzte Menge an Phosphatester 10 bis 50 ppm.

Das Polysulfid hat die Formel  $R-(S)_x-R^1$ , worin R und  $R^1$  aus der aus Alkylgruppen mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und aromatischen Gruppen bestehenden Gruppe ausgewählt sind; und worin x im Bereich von 2 bis 6 liegt. Die bevorzugten Polysulfide sind jene, bei denen die R- und  $R^1$ -Gruppen Alkyl- und Cycloalkylgruppen sind. Die am meisten bevorzugten Polysulfide sind jene, worin R und  $R^1$  gleich sind. Der Schwefelgehalt des Polysulfids liegt im Bereich von 10 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%. Die bevorzugten Polysulfide sind Olefinpolysulfide und Terpenpolysulfide. Das Molekulargewicht der im erfindungsgemäßen Verfahren nützlichen Polysulfide gemäß vorliegender Erfindung kann im Bereich von 200 bis 800, vorzugsweise 300 bis 600, liegen. Die Polysulfide sind in einer Vielzahl von





Ölen löslich und können daher als öllösliche Packung zugeführt werden. Bevorzugte Träger sind aromatische Lösungsmittel wie Xylole. Im Allgemeinen macht das Polysulfid 20 bis 70 Gew.-% der Packung aus. Die dem Kohlenwasserstoffstrom zugeführte Polysulfid-Menge beträgt 25 bis 2.000 ppm. Vorzugsweise beträgt die dem Kohlenwasserstoffstrom zugeführte Polysulfidmenge 50 bis 200 ppm. Am meisten bevorzugt beträgt die dem Kohlenwasserstoffstrom zugeführte Polysulfidmenge 10 bis 50 ppm.

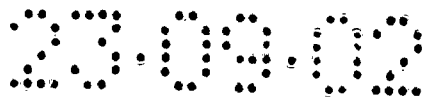
Die folgenden Beispiele werden angeführt, um bevorzugte Ausführungsformen und Einsatzmöglichkeiten der Erfindung zu beschreiben, und sollen die Erfindung nicht einschränken.

### Beispiel 1

Um das Korrosionsverhalten von Verfahrensströmen zu bewerten, die von verschiedenen Rohölen herrühren, wurde ein Test eingesetzt, der ein Standardverfahren zur Bestimmung der Korrodierbarkeit darstellt. Der Test basiert auf NACE Standard TM-01-69, "Test Method - Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries". Die Testbedingungen sind innerhalb der allgemein bekannten Parameter für Naphthensäure-Korrosion standardisiert.

| PARAMETER                               | STANDARD-TESTBEDINGUNGEN   |
|---|----------------------------|
| TAN > 0,5 mg KOH/g Öl                   | TAN = 5,0                  |
| Temperatur 450 °F bis 750 °F            | T = 500 °F                 |
| Testzeitraum (Labor-geeignet)           | 48 h                       |
| Strömungsbedingungen                    | ruhig                      |
| Atmosphäre (um Oxidation zu verhindern) | Stickstoff                 |
| Verhältnis Probenoberfläche/Ölvolumen   | 10 cm <sup>2</sup> /250 ml |

<sup>1</sup> = Die Testbedingungen sind innerhalb der allgemein bekannten Parameter für Naphthensäure-Korrosion standardisiert.



Um die Korrosionswerte zu bestimmen, wurde ein Kohlenwasserstoff-Flüssigkeit hergestellt, indem viskoses Öl und im Handel erhältliche Naphthensäure verwendet wurden.

Zunächst wurden mehrere im Handel erhältliche Naphthensäuren getestet, jede mit einem nominalen TAN-Wert von 5 mg KOH/g Öl, hergestellt durch Verdünnung mit einem neutralen Mineralöl. Die Korrosionsraten variierten von einem Tiefstwert von 13,3 mpy bis zu einem Höchstwert von 53,9 mpy, wie Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1

| Handelsmarke der Naphthensäure <sup>1</sup> | Korrosionsrate (mpy) |
|---|----------------------|
| Marke A, Charge A                           | 13,3                 |
| Marke A, Charge B                           | 33,7                 |
| Marke A, Charge C                           | 23,7                 |
| Marke B                                     | 25,6                 |
| Marke C                                     | 53,9                 |

<sup>1</sup> = jeweils mit TAN = 5

### Beispiel 2

Es wurde ein 2 Liter-Vierhals-Rundkolben eingesetzt, der mit einem mechanischen Rührer und einem an einen Rückflussühler angeschlossenen Dean-Stark-Abscheider ausgestattet war. Die Temperatur wurde mit einem Temperaturregler reguliert. Test-Proben aus Kohlenstoffstahl wurden in den Rundkolben eingeführt. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde für 6 h auf 260 °C (500 °F) erhöht. Die Probe wurde entnommen, überschüssiges Öl wurde davon ab gespült, und die überschüssigen Korrosionsprodukte wurden durch Schrubben mit Stahlwolle von der Probe entfernt. Die Probe wurde dann abgewogen, und die prozentuelle Hemmung und die Korrosionsrate wurden berechnet.

Im Handel erhältliche Naphthensäure wurde eingesetzt, um die Gesamtsäurezahl von terrestrischem Öl auf 12 anzuheben. Das System wurde unter positivem Argondruck ge-

20.09.02

halten. Ein Hemmer wurde der Flüssigkeit unter Rühren bei 93 °C (200 °F) zugegeben. Die Temperatur wurde dann auf 260 °C (500 °F) erhöht, und das Verfahren wurde durchgeführt.

Die Ergebnisse des Tests sind in Tabelle II im Detail angeführt. Obwohl entweder Phosphatester oder Polysulfid allein den mpy-Wert verringert, was eine Verringerung der Korrosionsrate anzeigt, ergibt die Kombination aus den beiden Verbindungen ein überraschendes Ergebnis. Durch die Kombination wird korrodierende Wirkung im Vergleich zu einer der Verbindungen alleine, was nur hemmende Wirkung hat, fast vollständig beseitigt.

TABELLE II

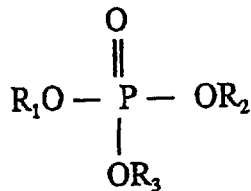
| Hemmer  | % Hemmung | mpy   |
|---|-----------|-------|
| keiner  | 0         | 73,25 |
| 1.000 ppm Phosphatester                       | 68,7      | 29,77 |
| 1.000 ppm Polysulfid                          | 20,47     | 58,3  |
| 1.000 ppm Phosphatester<br>500 ppm Polysulfid | 98        | 2     |
| 2.000 ppm Phosphatester                       | 60,12     | 28,7  |

Änderungen der Zusammensetzung, des Betriebs und der Anordnung des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung wie hierin beschrieben sind möglich.

ll

1. Verfahren zum Hemmen von Naphthensäure-Korrosion in einem Kohlenwasserstoff-System mit hoher Temperatur, umfassend das Zuführen zum System auf solche Weise, dass sie gleichzeitig vorhanden sind:

a) eines Phosphatesters der Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig voneinander aus der aus Wasserstoff und Gruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe ausgewählt sind, und  $R_3$  eine Gruppe ist, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweist; und

b) eines Polysulfids der Formel  $\text{R}(\text{S})_x\text{R}^1$ , worin  $\text{R}$  und  $\text{R}^1$  Alkylgruppen mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder aromatische Gruppen sind; und worin  $x = 2$  bis 6 ist, worin das Verhältnis zwischen dem Polysulfid und dem Phosphatester 4:0,25 bis 0,25:4 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Verhältnis 3:1 bis 0,25:4 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Verhältnis 1:1 bis 1:4 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffstroms 1,52 bis 76,2 m/s (5 bis 250 Fuß pro Sekunde) beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, worin die Phosphatgruppe des Phosphatesters ein Phosphat, Diphosphat, Triphosphat, Thiophosphat, Dithiophosphat oder Trithiophosphat ist.

23.09.02

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Menge an Phosphatester, die dem Kohlenwasserstoffstrom zugesetzt wird, 5 bis 500 ppm beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Menge an Polysulfid, die dem Kohlenwasserstoffstrom zugesetzt wird, 25 bis 2.000 ppm beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Menge an Polysulfid, die dem Kohlenwasserstoffstrom zugesetzt wird, 5 bis 200 ppm beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Menge an Phosphatester, die dem Kohlenwasserstoffstrom zugesetzt wird, 10 bis 50 ppm beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Menge an Polysulfid, die dem Kohlenwasserstoffstrom zugesetzt wird, 10 bis 50 ppm beträgt.

NEAR HOLE ROUND DEPOS

SPECTRUM LABEL  
NEAR HOLE ROUND DEPOS

SPECTRUM FILE NAME

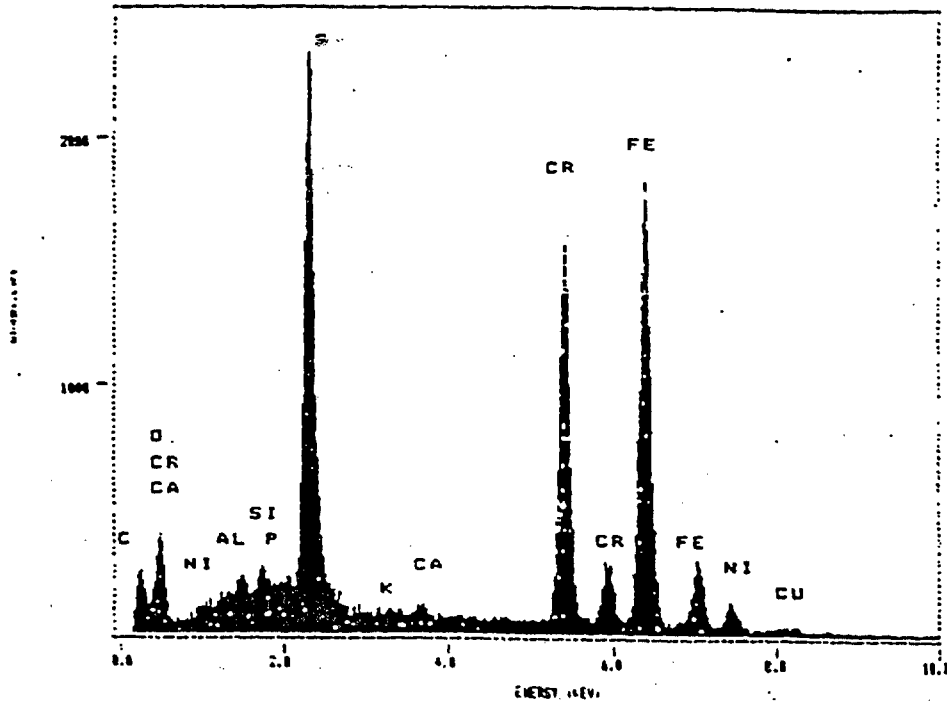


Fig. 1: Elementenanalyse eines Films außerhalb des Anfraßes

Fig. 1