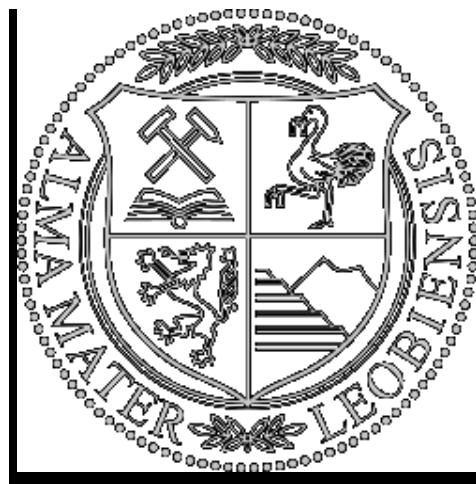


# Inhibierung von CO<sub>2</sub> - Korrosion in Mehrphasenströmungen



Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des Titels  
**DOKTOR DER MONTANISTISCHEN WISSENSCHAFTEN**  
der Montanuniversität Leoben

Dipl.-Ing. Andreas Prethaler

Leoben, Oktober 2016

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Leoben, Oktober 2016

DI Andreas Prethaler

# Danksagung

In erster Linie möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori bedanken, der mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit gegeben hat. Die guten Ratschläge und die immer spannenden, fachlichen Diskussion werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Einen besonderen Dank möchte ich meinem Zweitbetreuer Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. Erwin Rosenberg von der TU Wien aussprechen. Mit seiner Hilfe ist es gelungen Einblicke in die Struktur der komplex aufgebauten Inhibitoren zu gewinnen.

Für die Bereitstellung der Infrastruktur möchte ich mich beim Lehrstuhlleiter des Institutes für Allgemeine und Analytische Chemie Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfhard Wegscheider recht herzlich bedanken.

Mein weiterer Dank gilt meinem Wirtschaftspartner der OMV, vertreten durch Herrn Dr. Havlik, Herrn Dr. Zehethofer und Herrn Dr. Hönig.

Für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung gilt mein spezieller Dank meinen Kollegen DI Thomas Zauchner und DI Gerald Schaden, die mir immer tatkräftig zur Seite standen und viele spannende Diskussionen auslösten.

Für die Unterstützung bei elektrochemischen Fragen möchte ich mich aufs herzlichste bei meinem Kollegen Hubert Falk bedanken der immer wieder gute Gedankenanstöße gab.

Auch allen namentlich hier nicht erwähnten Kollegen am Institut möchte ich meinen Dank aussprechen, und auf das angenehme Arbeitsklima hinweisen.

Zu guter Letzt möchte ich noch allen Personen in meinem privaten Umfeld danken. Besonders meinen Eltern, die mir immer unterstützend zur Seite standen.

# Kurzfassung

Korrosionsinhibitoren werden in der Öl- und Gasindustrie verwendet um die hauptsächlich aus Kohlenstoffstahl bestehenden Fördereinrichtungen vor einem Korrosionsangriff zu schützen. Der Vorteil liegt dabei in der kosteffizienten und relativ einfachen Anwendung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere kommerziell erhältliche Korrosionsinhibitoren untersucht und in realitätsnahen Versuchen getestet. Dabei wurden im speziellen der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und der Einfluss einer Zugabe von Salz und Feststoffpartikel (Sand) auf die Inhibitorschutzwirkung bewertet. Zusätzlich sollten Informationen über den Aufbau und die Wirkungsweise der unterschiedlichen Inhibitoren gewonnen werden.

Die Resultate zeigen, dass Imidazolin-basierende Inhibitoren die besten Resultate unter allen getesteten Bedingungen aufweisen, solange sie über ihrer kritischen Mizellenkonzentration dosiert sind. Die Strukturaufklärung gestaltete sich als schwierig und es konnte nur teilweise Informationen gewonnen werden. Weiterführende Untersuchungen sind in diesem Bereich nötig.

## Abstract

Corrosion inhibitors are widely used in oil and gas production to reduce or in best case to avoid corrosive attack of low alloyed carbon steel. The aim of this work was to investigate the influence of different parameters on inhibitors efficiency such as high flow velocity, salt content and the addition of sand particles. Furthermore some knowledge about inhibitors structure and the main mode of operation should be obtained.

The results demonstrate that the imidazolin based inhibitors show the best performance over all tested conditions as long as dosed above their critical micelle concentration. Investigation of inhibitors structure was difficult and no detailed information has been received. Further investigations are necessary.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. INHIBITOREN IN DER ÖL- UND GASGEWINNUNG</b>	<b>3</b>
2.1 GRUNDLAGEN UND EINTEILUNG VON INHIBITOREN	3
2.2 AUFBAU UND STRUKTUR VON INHIBITOREN	5
2.2.1 Funktionelle Gruppe	7
2.2.2 Kohlenwasserstoffkette	12
2.2.3 Lösungsmittel und Zusatzstoffe (Additive)	14
2.3 WIRKUNGSWEISE VON FILMBILDENDEN INHIBITOREN	16
2.3.1 Adsorption	17
2.3.2 Schichtstruktur	23
2.3.3 Mizellen	26
2.3.4 Einflüsse auf die kritische Mizellenkonzentration (CMC)	30
2.3.5 Inhibitoreffizienz	32
2.4 EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE WIRKUNGSWEISE VON INHIBITOREN	33
2.4.1 Löslichkeit und Phasenverteilung (Partitioning)	34
2.4.2 Temperatur	35
2.4.3 pH-Wert	36
2.4.4 Chloridionenkonzentration	37
2.4.5 Strömung	39
2.4.6 Oberflächenzustand und Mikrostruktur	43
2.4.7 Feststoffpartikel	45
<b>3. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>47</b>
3.1 WERKSTOFF	47
3.2 INHIBITOREN	48
3.2.1 Kommerzielle Inhibitoren	48
3.2.2 Versuchsinhibitoren	50

3.3	FLOW LOOP VERSUCHSANLAGE	51
3.4	JET IMPINGEMENT VERSUCHSANLAGE	60
3.5	ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	67
3.6	PARTITIONING TESTS	71
3.7	BESTIMMUNG DER KRITISCHEN MIZELLENKONZENTRATION (CMC)	71
<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>73</b>
4.1	REPRODUZIERBARKEIT UND BLANKWERTE	73
4.2	VERSUCHSDAUER	76
4.3	AUSWAHLVERSUCHE KOMMERZIELLE INHIBITOREN	77
4.4	EINFLUSS DER CHLORIDIONENKONZENTRATION	86
4.5	EINFLUSS VON SAND	96
4.6	ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	100
4.7	LÖSUNGSVERHALTEN VON INHIBITOREN	107
4.8	CMC-KONZENTRATION	108
4.9	ERGEBNISSE DER VERSUCHSINHIBITOREN	113
<b>5.</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>115</b>
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>126</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>127</b>

# 1. Einleitung

Ein ständig steigender weltweiter Energiebedarf zwingt die Öl- und Gasindustrie ihre Förderquoten laufend zu erhöhen. Um diesen wachsenden Bedarf decken zu können, wird einerseits die Fördergeschwindigkeiten aus bestehenden Lagerstätten oftmals erhöht und es werden neue Lagerstätten erschlossen, die bis jetzt wegen Verunreinigungen durch ungeliebte Zusatzstoffe nicht exploriert wurden. Eine Erhöhung der Fördergeschwindigkeit, als auch die Erschließung von neuen Lagerstätten mit aggressiven Begleitstoffen, verursachen einen stärkeren korrosiven Angriff auf alle im Förderprozess verwendeten metallischen Komponenten. [1]

Aufgrund der bereits in den meisten Fällen bestehenden Förderanlagen wurde in den letzten Jahrzehnten eine Möglichkeit des Korrosionsschutzes gesucht ohne dabei alle Komponenten durch höherwertiges Material ersetzen zu müssen. Eine Möglichkeit ist die Zugabe einer korrosionshemmenden chemischen Substanz, eines sogenannten Inhibitors, der den Materialabtrag verringert oder im idealen Fall komplett unterbindet. Der Einsatz von Korrosionsinhibitoren hat in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen, was sich auch in einem Anstieg an wissenschaftlichen Publikationen auf diesem Gebiet äußert (Abbildung 1).

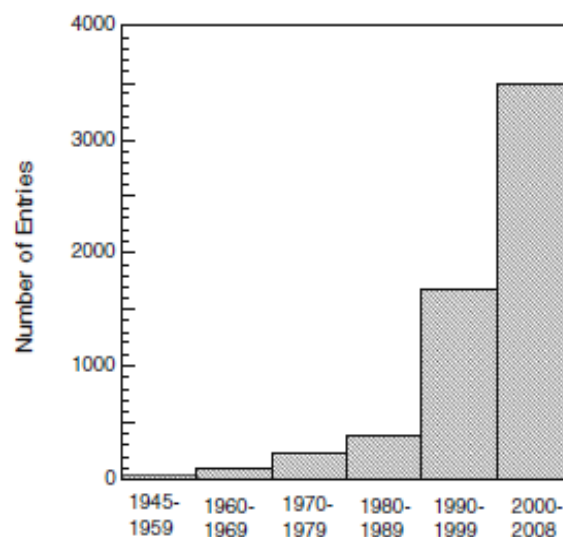


Abbildung 1: Anstieg der Anzahl an digitalisierten Veröffentlichungen bzw. Literaturstellen über das Thema Korrosionsinhibitoren [2]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Inhibitoren für den Einsatz unter Süßgaskorrosion untersucht. Unter Süßgaskorrosion versteht man den Korrosionsangriff der durch das immer vorhandene Erdöl- und Erdgasbegleitgas  $\text{CO}_2$  verursacht wird. Kommt  $\text{CO}_2$  mit dem in der Lagerstätte ebenfalls vorhandenen Wasser in Kontakt bildet sich Kohlensäure. Kohlensäure hat einen pH-Wert von ungefähr 4 und greift die Förderrohre, welche in der Regel aus niedriglegierten Stahl gefertigt sind, an.

Ziel dieser Arbeit war es Korrosionsinhibitoren zu finden die unter diesen Bedingungen die Korrosion kontrollieren können. Die Bewertung der Schutzwirkung der einzelnen Inhibitoren sollte dabei nach folgenden Gesichtspunkten erfolgen:

- Einfluss der Strömungsgeschwindigkeiten
- Anwesenheit von Salz
- Zugabe von Feststoffpartikel

Ergänzend sollte ein tiefergehendes Verständnis über den Aufbau und die Wirkungsweise der unterschiedlichen Inhibitoren zu erlangt werden.



## 2. Inhibitoren in der Öl- und Gasgewinnung

### 2.1 Grundlagen und Einteilung von Inhibitoren

Unter einem Inhibitor versteht man eine Substanz, die wenn sie einem Medium zugefügt wird, die Korrosion hemmt. [3] Mittlerweile gibt es eine große Anzahl unterschiedlichster Substanzen, die Inhibitoren zugerechnet werden. Es hat sich in den letzten Jahren eine Einteilung, in Abbildung 2 dargestellt, entsprechend dem Wirkprinzip bzw. der Wirkungsweise durchgesetzt.

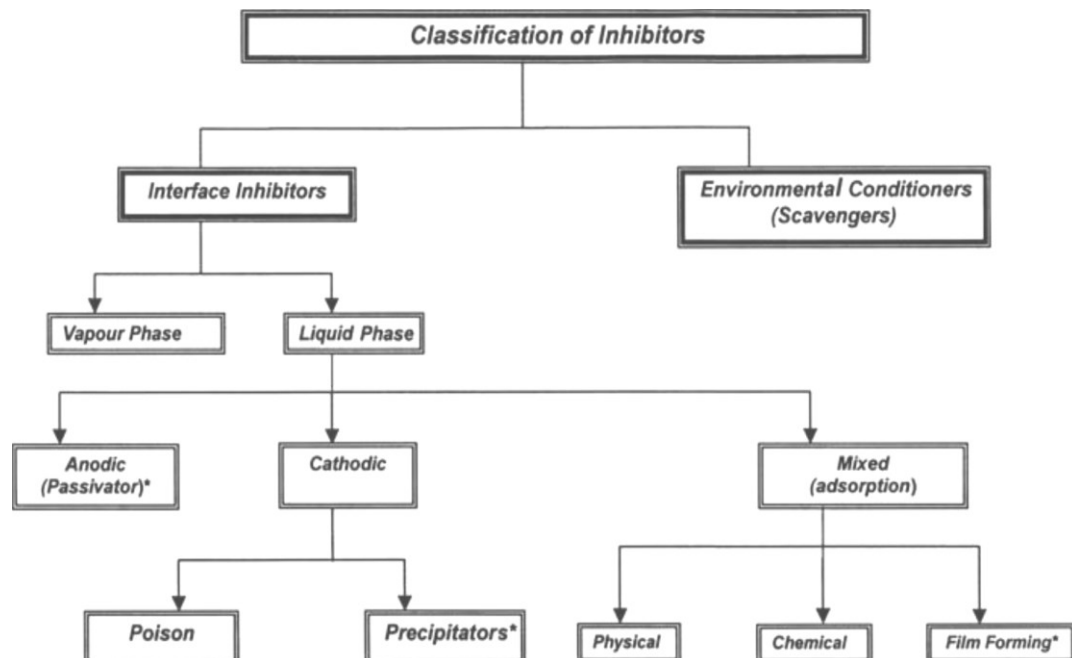


Abbildung 2: Einteilung von Inhibitoren nach ihrer Wirkungsweise [4]

Grundsätzlich können Inhibitoren in zwei große Klassen unterteilt werden. Die erste Klasse stellen die sogenannten Environmental Conditioners (Scavengers) dar. Wie bereits aus der Wortbedeutung hervorgeht, handelt es sich dabei um Substanzen, die das Angriffsmedium verändern können. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Abbindung bzw. Neutralisierung von korrosionsfördernden, aggressiven Spezies. Dies können unterschiedliche, im Medium gelöste Anionen und auch Sauerstoff sein. Besonders in Bereichen wo Sauerstoffkorrosion ein großes Problem darstellt, kommen diese Scavengers häufig zur Anwendung. Dadurch kann der Gehalt des reaktiven Sauerstoffes unter ein kritisches Niveau gedrückt werden und der korrosive Angriff wird reduziert.

Die zweite große Gruppe stellen, die sogenannten schichtbildenden Inhibitoren dar. Dabei wird grundsätzlich zwischen Inhibitoren für die Wasser- und für die Gasphase unterschieden. Die Inhibitoren für Anwendungen in der Gasphase werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Es sei nur darauf verwiesen, dass flüchtige Inhibitoren in der Öl- und Gasgewinnung zur Vermeidung von Top of Line (TOL) Korrosion Anwendung finden. Bei den Flüssigphaseninhibitoren gibt es eine weitere Unterteilung in anodische, kathodische und Mixed-Inhibitoren. Diese Nomenklatur bezieht sich darauf, welche Art der elektrochemischen Reaktion gehemmt oder zumindest reduziert wird. Anodische Inhibitoren reduzieren die Korrosion, da sie die Bildung einer Schicht auf der Oberfläche fördern. Diese Schicht besteht in der Regel aus nichtlöslichen Korrosionsprodukten. Deshalb werden diese Inhibitoren auch als passivierende Inhibitoren bezeichnet.

Die Gruppe der kathodischen Inhibitoren, wirkt durch eine Beeinflussung der Kathodenreaktion. Dies kann einerseits durch Reduktion der Kathodenreaktion an sich erfolgen (cathodic poisons) oder durch eine selektive Abscheidung an kathodischen Bereichen (cathodic precipitators).

Die große Anzahl der organischen Inhibitoren ist jedoch keiner dieser beiden Gruppen eindeutig zuzuordnen, da beide elektrochemischen Reaktionen beeinflusst werden. Diese Inhibitoren lagern sich an der Oberfläche an und reduzieren oder unterbinden alle Reaktion des Metalls mit der Umgebung. Die entscheidende Größe für die Schutzwirkung ist dabei der Bedeckungsgrad. Der Bedeckungsgrad steht in direktem Zusammenhang mit der Adsorptionsrate, welche wiederum von der Inhibitorstruktur, dem Elektrolyten und der Ladung der Metalloberfläche abhängig ist. Abbildung 3 zeigt schematisch die Anlagerung von Inhibitormolekülen an einer Oberfläche.

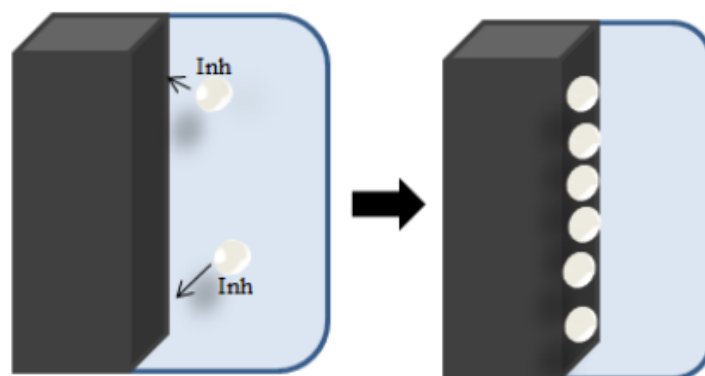


Abbildung 3: Anlagerung eines organischen Inhibitor an eine Metalloberfläche [5]

Bei den organischen Inhibitoren gibt es grundsätzlich 3 Möglichkeiten der Interaktion von Inhibitoren mit der Oberfläche. Man unterscheidet zwischen Physisorption, Chemisorption und der Filmbildung. Bei der Physisorption (freie Adsorptionsenergie ca. 25 KJ/mol) kommt es zur Anlagerung der Inhibitormoleküle durch elektrostatische Anziehung. Dieser Vorgang erfolgt sehr rasch, jedoch können die Moleküle auch wieder sehr leicht von der Oberfläche gelöst werden. Bei der Chemisorption (freie Adsorptionsenergie über 40 KJ/mol) dagegen findet ein Ladungsaustausch zwischen Oberfläche und Inhibitormolekül statt. Diese chemische Verbindung stellt eine viel stärkere Bindung der Moleküle an die Oberfläche dar und kann auch nicht mehr reversibel gelöst werden, was sich in einer besseren Schutzrate auswirkt. Jedoch ist ein längerer Zeitraum nötig um eine Schutzwirkung auszubilden. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt sich positiv auf die Adsorption aus und kann dadurch die Schutzrate erhöhen.

Bei den filmbildenden Inhibitoren kommt es durch Oberflächenreaktionen zur Ausbildung von polymerartigen Schichten, die nichtleitend sind und dadurch den Korrosionsprozess unterbinden. Die einfachste Form, eine zweidimensionale Schicht, bezeichnet man als Monolayer, mehrlagige Schichten werden als Multilayer bezeichnet. Generell gilt, dass mit zunehmender Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit zunimmt. [2, 4, 5]

Bei den, in dieser Arbeit untersuchten Inhibitoren handelt es sich um filmbildende Inhibitoren. Deshalb wird in dieser Arbeit in weiterer Folge nur noch auf diese Art von Inhibitoren Bezug genommen.

## 2.2 Aufbau und Struktur von Inhibitoren

Organische Inhibitoren, die in der Öl- und Gasindustrie Anwendung finden, sind Gemische aus unterschiedlichsten Ausgangsprodukten. Meist können sogar die Hersteller nicht eindeutig über die genaue Zusammensetzung ihrer Produkte Auskunft geben. Dies rührt daher, dass als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Inhibitoren keine Reinstoffe verwendet werden, sondern Gemische, die bei anderen chemischen Prozessen als Nebenprodukte anfallen. Deshalb kann auch die Zusammensetzung zwischen unterschiedlichen Herstellungschargen eines Inhibitors schwanken. Nichtsdestotrotz kann man die Wirkung eines Inhibitors auf gewisse Bestandteile der Inhibitorlösung zurückführen.

Das nachfolgende Kapitel gibt einen prinzipiellen Überblick über die wichtigsten Bestandteile eines Inhibitors. Ein Inhibitor setzt sich immer aus einer funktionellen, hydrophilen (wasserliebenden) polaren Gruppe, die an der Metalloberfläche adsorbiert und aus einer unpolaren Kohlenwasserstoffkette zusammen. Durch den hydrophoben (wasserabweisenden) Charakter hat die Kohlenwasserstoffkette die Aufgabe eine Barriere zwischen dem korrosiven Medium und der Metalloberfläche zu bilden. Derartige Strukturen werden in der Chemie allgemein als Tenside bezeichnet. Es gibt eine große Anzahl von unterschiedlichen Modifikationen von Inhibitoren. Manche Strukturen besitzen zwei polare Gruppen am Ende der Kohlenwasserstoffkette und können sich dadurch schlaufenartig an der Oberfläche anlagern. Auch ist die Anzahl der Kohlenwasserstoffketten nicht immer zwangsläufig auf eine Kette pro polare Gruppe beschränkt. In solchen Fällen gibt es meistens eine Hauptkette, die von der Oberfläche Richtung Medium gerichtet ist und zwei oder mehrere kurze Seitenketten, die an der Metalloberfläche verlaufen. Die dritte wichtige Komponente eines Inhibitors ist das Lösungsmittel. Dieses hat hauptsächlich die Aufgabe die Inhibitormoleküle in Lösung zu bringen, um eine Interaktion mit der Oberfläche zu ermöglichen. Dabei entscheidet die Qualität des Lösungsmittels, wieviel Moleküle pro Volumeneinheit zugemischt werden können, was in weiterer Folge über die Effizienz eines Inhibitors entscheidet. Das Lösungsmittel muss auch in Hinsicht auf die Einsatzbedingungen richtig gewählt werden, da sich ein Inhibitor bestmöglich im Medium (Gas, Wasser, Öl, etc.) verteilen soll. Auch gibt es Anwendungen unter speziellen Bedingungen (tiefe Temperaturen) bei denen besondere Ansprüche an das Lösungsmittel gestellt werden. Einen möglichen weiteren Bestandteil eines Inhibitors bilden sogenannte Zusatzstoffe. Die Wirkungsweise dieser Zusatzstoffe kann sehr unterschiedlich sein. Zusatzstoffe können der Aktivierung der Oberfläche, durch Beseitigung unterschiedlichster Rückstände, dienen. Andere Stoffe hingegen, fördern durch ihre bloße Anwesenheit die Adsorption von Inhibitormoleküle an der Oberfläche, oder machen diese überhaupt erst möglich. Man bezeichnet sie deshalb auch als Katalysatoren. Abbildung 4 zeigt schemenhaft den Aufbau einer Inhibitorlösung.

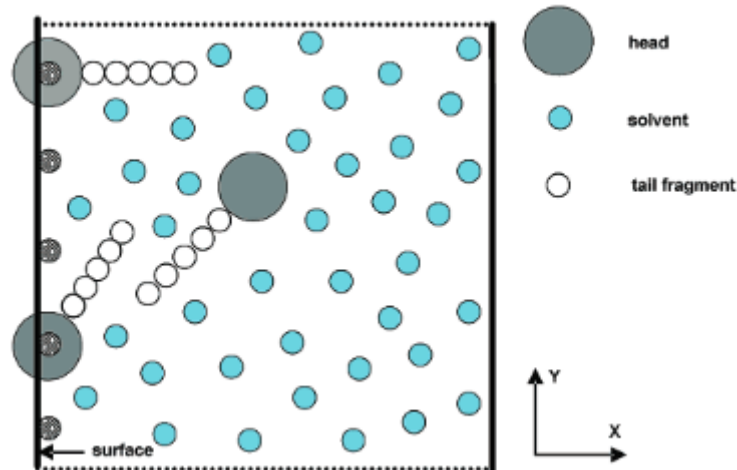


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Bestandteile einer Inhibitorlösung [6]

### 2.2.1 Funktionelle Gruppe

Die funktionelle Gruppe eines Inhibitors ist hauptverantwortlich für die Adsorption eines Inhibitormoleküls an die Metalloberfläche, also auch in weiterer Folge für die Wirksamkeit. Bei den organischen Inhibitoren finden hauptsächlich die chemischen Elemente Se, S, N und O Anwendung in den polaren Gruppen. Ein entscheidendes Maß für die Adsorption ist die Neigung zur Elektronenabgabe der einzelnen Elemente. Diese nimmt in der Reihenfolge von  $\text{Se} > \text{S} > \text{N} > \text{O}$  ab. Folglich würden Inhibitoren, deren polare Gruppe aus S-Atomen aufgebaut ist, bessere Schutzwirkung erzielen als N-basierende Inhibitoren. Die Löslichkeit von Se- und S-hältigen Strukturen ist deutlich schlechter als die von N-enthaltenden Substanzen, was für den praktischen Einsatz von großer Relevanz ist. Deshalb basieren die meisten Korrosionsinhibitoren für Fluide und Gase auf N-hältigen Molekülen.

### Amine

Eine der wichtigsten und weitverbreitetsten, polaren Gruppen sind Amine. Man muss bei den Aminen zwischen den aliphatischen (kettenförmig) und den aromatischen Aminen (Elektronen delokalisiert) unterscheiden. Häufiger werden aliphatische Strukturen als Korrosionsinhibitor verwendet, da deren Neigung zur Adsorption stärker ausgeprägt ist. Bei aliphatischen Strukturen kann man zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen unterscheiden. Abbildung 5 zeigt die unterschiedlichen Erscheinungsformen der aliphatischen Amine.

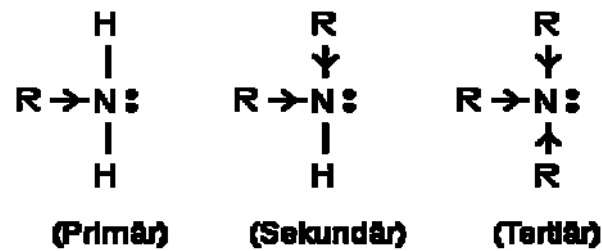


Abbildung 5: Strukturformel von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen

Bei allen drei Strukturen ist das nichtgebundene Elektronenpaar (Punkte) eingezeichnet. Dieses freie Elektronenpaar kann mit der Metalloberfläche wechselwirken und dadurch eine Adsorption ermöglichen. Die gezeigten Formen von Aminen unterscheiden sich in ihrer Neigung zur Elektronenabgabe. Dabei hat das tertiäre Amin die stärkste Tendenz Elektronen abzugeben und das primäre Amin die geringste. Daraus ergibt sich für das tertiäre Amine die höchste Effizienz als Inhibitor. [2]

## Imidazoline

Die zweite, weitverbreitete polare Gruppe sind die Imidazoline. Es handelt sich dabei um eine heterocyclische, fünfgliedrige Verbindung, die zwei nicht benachbarte Stickstoffatome im Ringgerüst trägt. [7, 8] Abbildung 6 zeigt mehrere strukturelle Erscheinungsformen von Imidazolinen.

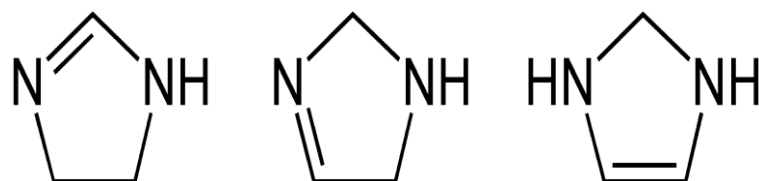


Abbildung 6: Strukturformen der drei Stammsysteme der Imidazoline [7]

Die in der Praxis verwendeten Strukturen weichen oft sehr stark von den hier gezeigten Grundstrukturen ab, da entweder Elemente im Ring, durch andere Atome ersetzt werden oder eine Vielzahl von Seitengruppen angefügt wird. Es gibt in der Literatur einige Untersuchungen bezüglich der Bindungskräfte von unterschiedlichen funktionellen Gruppen an eine Metalloberfläche. Dabei zeigt ein Vergleich der Bindungskräfte eines primären Amins (Bindungsenergie 38,17 Kcal/mol) und eines Imidazolins (Bindungsenergie 53,94 Kcal/mol), dass das Imidazolin deutlich stärker an die Oberfläche gebunden ist. Man muss jedoch wie schon vorhin bemerkt festhalten, dass das verwendete primäre Amin innerhalb der amin-basierenden Gruppe die geringste Haftung zur

Oberfläche aufweist. Es kann jedoch auch die Bindungsenergie des Imidazolins durch Molekülmodifikation erhöht werden, sodass allgemein von einer stärkeren Bindung der Imidazoline im Vergleich zu den Aminen gesprochen werden kann.

Die Bindungsstärke von Imidazolinen hängt sehr stark von der Winkellage des 5-atomigen Ringes zur Oberfläche ab. Abbildung 7 zeigt das Ergebnis einer Simulationen der Bindungsenergie, abhängig von der Lage des 5-atomigen Ringes, relativ zur Oberfläche. Dabei zeigt sich, dass die Bindungsenergie ein Maximum bei einem Winkel von  $23^\circ$  ausweist. Eine vollständig, planare Anordnung (Winkel  $0^\circ$ ) ist aufgrund der Wechselwirkung des Ladungsfeldes der Moleküle mit der Metalloberfläche nicht möglich. Mit zunehmenden Winkel (über  $23^\circ$ ) nimmt die Bindungsstärke wieder ab.

Die Winkellage eines Imidazolinmoleküls ist stark vom molekularen Aufbau abhängig. Das Ladungsfeld des Moleküls limitiert den minimalen Winkel des Moleküls zur Oberfläche. Einen weiteren Einfluss auf die Winkellage hat die strukturell abhängige Wechselwirkung des Imidazolins mit Wassermolekülen. Der Winkel steigert sich laut Simulation mit der Anzahl der Wassermoleküle, die direkt mit dem Molekül wechselwirken können und führt zur Abnahme der Bindungsenergie. [9]

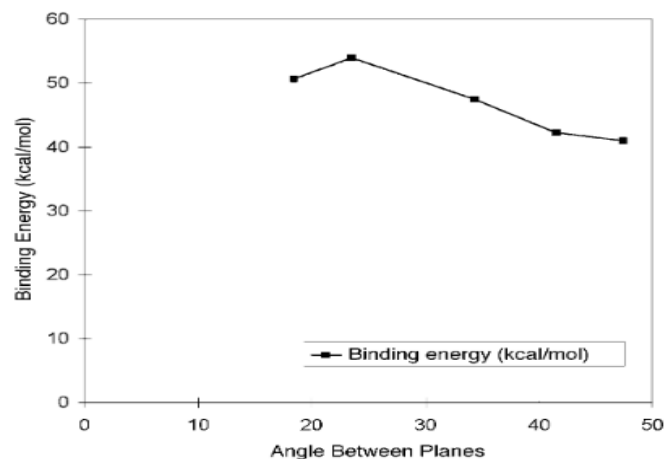


Abbildung 7: Abhängigkeit der Bindungsenergie eines Imidazolins an die Oberfläche, abhängig von der Winkellage des 5-atomigen Ringes, bezogen zur Metalloberfläche [9]

Ein weiterer Unterschied zwischen Aminen und Imidazolinen ist durch die unterschiedliche Größe der Moleküle gegeben. Imidazoline sind nicht in der Lage jede freie Position an der Metalloberfläche zu besetzen, sondern können nur in einem definierten Abstand zueinander an der Oberfläche vorhanden sein. Bei Aminen dagegen ist dieser Abstand deutlich geringer und dadurch ist eine dichtere Belegung der Oberfläche möglich. [10]

## Gemini Surfactants

In letzter Zeit hat eine neue Gruppe von Inhibitoren an Bedeutung gewonnen. Die als Gemini Surfactant bezeichneten Strukturen, setzen sich aus zwei polaren Gruppen zusammen, die durch einen sogenannten Spacer oder Linker miteinander verbunden sind. An beiden polaren Gruppen hängt jeweils eine Kohlenwasserstoffkette. Abbildung 8 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Moleküls. [11]

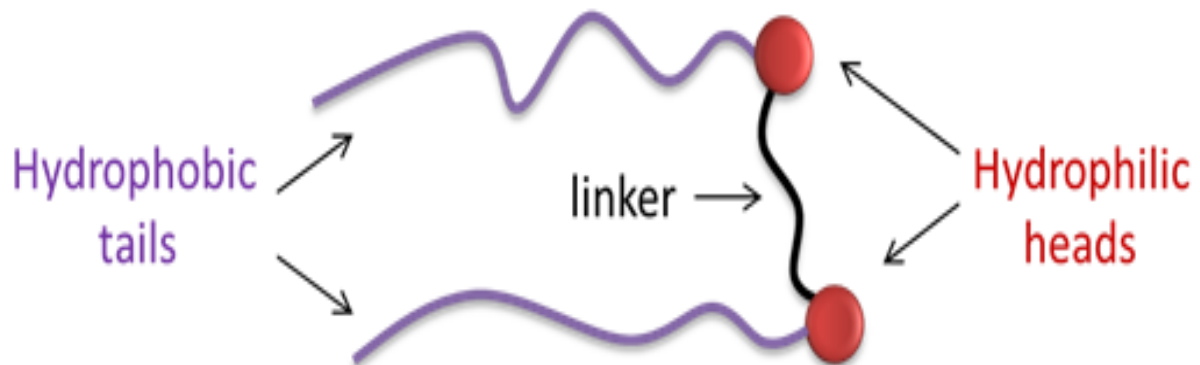


Abbildung 8: Aufbau eines Gemini Surfactants [11]

Derartige Strukturen weisen eine zwei- bis dreifach höhere Schutzwirkung als Strukturen mit nur einer polaren Gruppe auf. Es gibt Untersuchungen, die die Wirkung eines monopolen Moleküls mit einer Gemini-Struktur vergleichen. Abbildung 9 zeigt die Testresultate eines Imidazolins, verglichen mit einer imidazolin-basierenden Gemini-Struktur. Dabei zeigt sich, dass durch die Verwendung eines Gemini Surfactants die Korrosionsrate nochmals um zirka  $2/3$  gegenüber dem herkömmlichen Imidazolin verringert werden konnte. [12] Ebenfalls werden diesen Strukturen besondere Fähigkeiten zum Aufbau einer sehr stabilen Schutzschicht zugeschrieben, die auch in der Lage sein soll, Sauerstoffkorrosion vernünftig zu kontrollieren. Erste Studien zeigen dabei vielversprechende Ergebnisse. [13] Derzeit finden diese Substanzen aber bislang nur in sehr geringem Maße Anwendung in der Öl- und Gasindustrie, obwohl sie ein großes Potential haben.



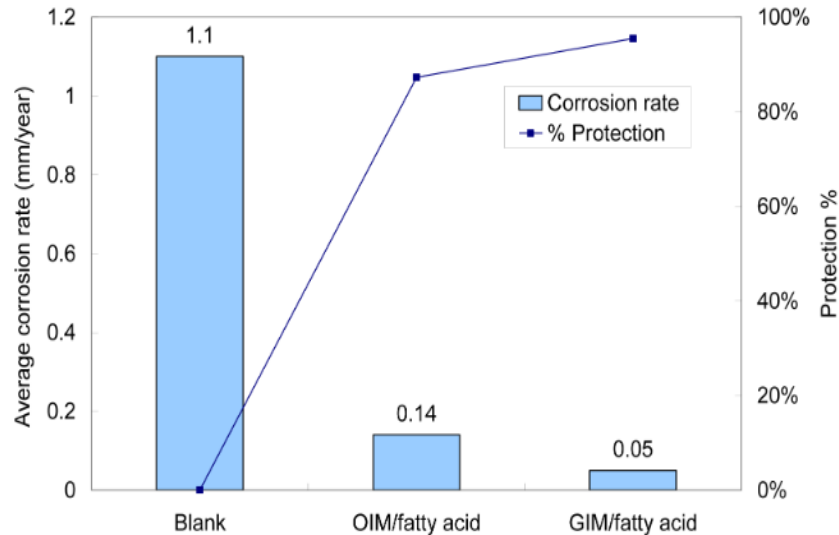


Abbildung 9: Korrosions- und Schutzrate eines herkömmlichen Imidazolins (OIM) verglichen mit einer imidazolinbasierenden Gemini-Struktur (GIM) [12]

## Quaternäre Verbindungen

Eine weitere polare Gruppe sind die quaternären Verbindungen, die kein freies Elektronenpaar besitzen, sondern nur durch Physisorption mit der Oberfläche wechselwirken können. Es gibt jedoch einige Studien bei denen gezeigt wird, dass die freie Adsorptionsenergie für diese Verbindungen im Bereich von 25-30 KJ/mol liegen kann, was nicht mehr für eine reine Anhaftung durch Physisorption spricht. Man verwendet dann den Begriff comprehensive adsorption, was ausdrücken soll, dass sowohl Physisorption als auch Chemisorption stattfindet, wobei Physisorption der dominierende Mechanismus ist. [14] Derartig, gebundene funktionale Gruppen zeigen eine höhere Abhängigkeit von der Temperatur, was sich bei hohen Temperaturen in einer geringeren Schutzrate auswirkt. Deshalb werden quaternäre Moleküle häufig nur in geringen Prozentsätzen zu amin- oder imidazolin- basierenden Inhibitoren zugegeben, um deren Vorteile der schnellen Adsorption (Physisorption) zu nutzen. Die alleinige Anwendung von quaternären Verbindungen ist dagegen meistens an ganz definierte Umgebungsbedingungen (Temperatur, Strömungsbedingungen) gebunden, kann aber in diesen Fällen sehr gute Resultate erzielen. In Einsatzbereichen mit vorherrschenden Strömungen und hohen Temperaturen eignen sie sich aufgrund der geringeren Anhaftung nur bedingt.

## 2.2.2 Kohlenwasserstoffkette

Die zweite entscheidende Komponente eines Inhibitors ist die Kohlenwasserstoffkette die an die funktionale Gruppe gebunden ist. Grundsätzlich dient die unpolare Kohlenwasserstoffkette dazu, eine Barriere zwischen dem korrosiven Fluid und der zu schützenden Metalloberfläche zu bilden und somit die Korrosion zu unterdrücken. Diese Kohlenwasserstoffkette hat einen wasserabweisenden Charakter, man spricht von einer hydrophoben Substanz. Entsprechend der Funktion als Barrierewirkung wird schnell klar, dass eine längere Kette auch eine Verbreiterung dieser Trennschicht bewirkt und folglich einen positiven Einfluss auf die Schutzrate eines Inhibitors hat.

Ein weiterer Einfluss einer längeren Kette ist, dass sich dadurch das Molekulargewicht des Inhibitors erhöht, was zur Folge hat, dass die Neigung zur Adsorption steigt. Kurzkettige Strukturen tendieren eher dazu in Lösung zu bleiben, wogegen längere Moleküle dazu neigen sich abzuscheiden, was sich in einer schnelleren und vollständigeren Adsorption an die Metalloberfläche äußert. Abbildung 10 zeigt die Adsorptionsisothermen von zwei unterschiedlich löslichen Strukturen. Dabei entspricht Inhibitor 1 einer längererkettigen und schwerlöslicheren Struktur als Inhibitor 2.

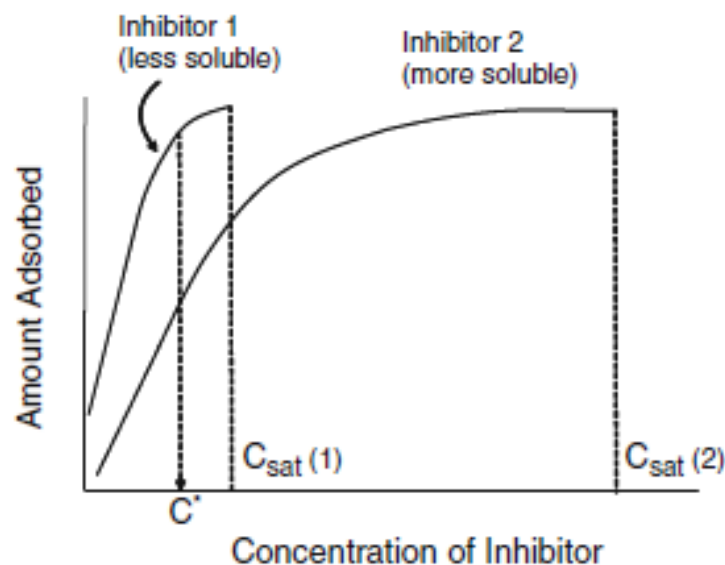


Abbildung 10: Adsorptionsisothermen von Inhibitorstrukturen unterschiedlicher Löslichkeit mit Kettenlänge Inhibitor 1 > Kettenlänge Inhibitor 2 [15]

Daraus kann abgeleitet werden, dass Moleküle mit längeren Ketten deutlich bessere Adsorptionseigenschaften aufweisen, was auch eine bessere Schutzwirkung bedeutet. Eine Studie über die Abhängigkeit der Inhibitoreffizienz von der Kettenlänge wurde an

Imidazolinen durchgeführt. Abbildung 11 zeigt die minimal notwendige Konzentration an Inhibitormolekülen als Funktion der Länge der Kohlenstoffkette um eine Schutzwirkung zu erzielen. In diesem Zusammenhang wird davon gesprochen, dass der entscheidende Faktor für die Schutzwirkung die Länge der hydrophoben Kette ist und die polare Gruppe nur eine untergeordnete Rolle spielt. [15]

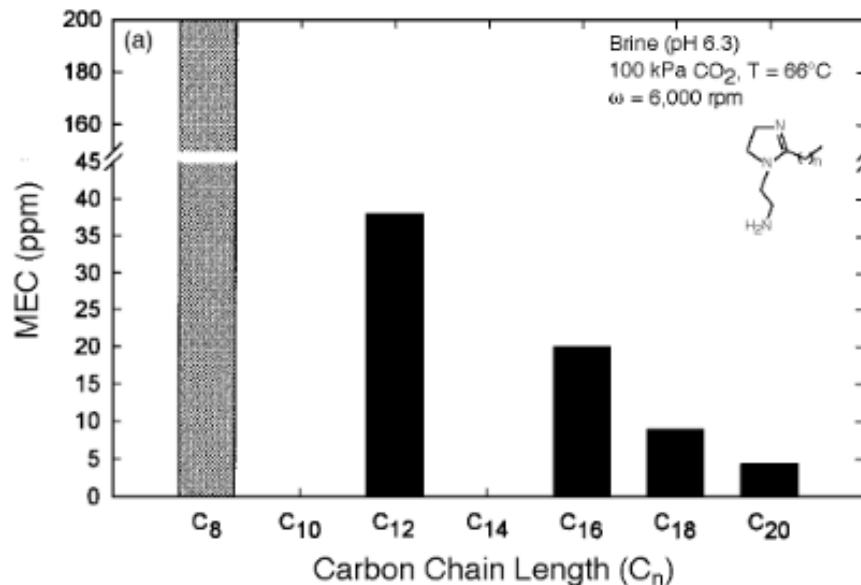


Abbildung 11: Minimal, notwendige Konzentration an Inhibitormolekülen als Funktion von der Kettenlänge [15]

Der limitierende Faktor für die Länge der Kette ist die Löslichkeit. Wie schon vorhin beschrieben wirkt sich eine geringere Löslichkeit positiv auf die Adsorption aus. Wenn jedoch ein Mindestmaß an Löslichkeit unterschritten wird, ist eine technische Verwendung als Inhibitor nicht möglich, da sich die Substanz nicht mehr im Fluid verteilen würde. Die Grenze für die Länge der Kohlenwasserstoffkette ist vom verwendeten Lösungsmittel abhängig, bewegt sich aber im Bereich zwischen 16-20 C-Atomen pro Kette. Studien von anderen Autoren kommen zu ähnlichen Ergebnissen, gezeigt in Abbildung 12. Inhibitoren mit einer durchschnittlicher Kettenlänge zwischen 12 und 18 C-Atomen erzielen demnach die höchste Schutzwirkung.

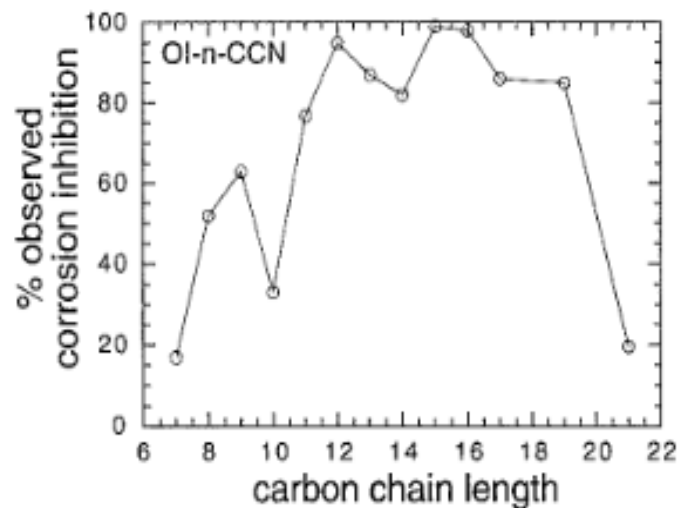


Abbildung 12: Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge auf die Inhibitorwirkung [16]

Tatsächlich beobachtet man eine Steigerung der Schutzwirkung mit zunehmender Kettenlänge, wobei es aber eine Grenzlänge für die Kohlenstoffkette gibt, über der es zu einer sprunghaften Abnahme der Inhibitoreffizienz kommt. In diesem Fall liegt die Grenze bei 20 C-Atomen in der Kette. Der Grund dafür ist, die logarithmische Zunahme der Diffusionszeit von längeren Molekülen an die Oberfläche, bedingt durch die geringere Löslichkeit. Somit ist man für die relevanten Zeiträume, in denen korrosive Prozesse ablaufen, auf eine maximale Kohlenstoffkettenlänge von 20 beschränkt. Es hat sich gezeigt, dass Inhibitoren mit Kettenlängen zwischen 12 und 18 C-Atomen die besten Ergebnisse liefern. [16]

Zusammenfassend muss an dieser Stelle bemerkt werden, dass bei den in der Praxis verwendeten Inhibitoren nicht von Molekülen mit genau definierten Kettenlänge gesprochen werden kann, sondern dass man von Fraktionen mit Kettenlängenverteilungen sprechen muss.

### 2.2.3 Lösungsmittel und Zusatzstoffe (Additive)

Das Lösungsmittel dient in erster Hinsicht dazu als Lösungsvermittler zwischen den Inhibitormolekülen und dem korrosiven bzw. geförderten Medium zu dienen. Viele der verwendeten Inhibitormoleküle wären ohne ein Lösungsmittel überhaupt nicht in wässriger Phase löslich. Als Lösungsmittel finden hauptsächlich einfache Alkohole Verwendung.

Unter Zusatzstoffen versteht man allgemein Substanzen die Inhibitorlösungen beigegeben, oder direkt an Moleküle angebunden werden um die Schutzwirkung zu verbessern. Dies können unter anderem Stoffe sein, die als Katalysator für die Adsorption durch ihre bloße Anwesenheit in der Lösung dienen, oder Stoffe, die die Löslichkeit und Diffusion von Inhibitormolekülen beeinflussen. Von großer Bedeutung sind auch die sogenannten Seitengruppen (pendant groups), die direkt an die funktionelle Gruppe eines Inhibitors gebunden sind und dadurch das Haften des Inhibitors an der Metalloberfläche stabilisieren und stärken. Dabei nutzt man die Eigenschaft, dass durch zunehmende Elektronegativität des Inhibitormoleküls die chemische Anbindung stärker wird. Abbildung 13 zeigt Modifikationen eines Imidazolinmoleküls durch das Hinzufügen von unterschiedlichen Seitengruppen an eines der beiden Stickstoffatome.

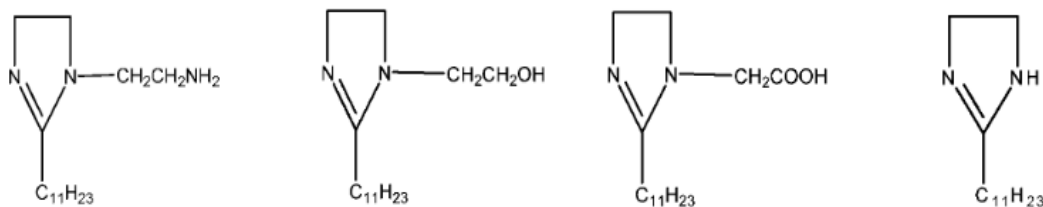


Abbildung 13: Unterschiedliche Modifikationen eines Imidazolinmoleküls durch Beifügen von Seitengruppen [17]

Die Inhibitoreffizienz steigt dabei durch die Zunahme der Elektronegativität der einzelnen Molekülgruppen. Die Variante mit der Carboxygruppe (-COOH) als Seitenkette erreicht dabei die höchste Effizienz, da die beiden Sauerstoffatome eine größere Elektronegativität aufweisen als die Stickstoffatome im Ring. Die Modifikation mit nur einem Sauerstoffatom (Hydroxygruppe -OH) erreicht die zweithöchste Effizienz. Danach liegt die Variante mit einem zusätzlichen Stickstoffatom in der Seitenkette. Dieses Beispiel zeigt, dass man durch effektive Modifikation die Inhibitoreffizienz signifikant erhöhen kann. [17]

Ein weiterer wichtiger Aspekt von Seitenketten ist, dass sie in der Regel durch ihren polaren Charakter die Löslichkeit des Imidazolins in Wasser deutlich erhöhen und so auch die Verwendung von längeren, hydrophoben Kohlenwasserstoffketten ermöglichen. Zusätzlich können diese Seitenketten dazu benutzt werden, die eigentlich vorhandene Toxizität des Imidazolins zu verringern. [18]

Andere Studien beschäftigen sich mit dem Ersatz eines Stickstoffatoms im Ring durch ein Schwefelatom. Dabei zeigt sich, dass durch die Einbringung des Schwefelatoms die Adsorption verbessert werden kann. Mittels AFM-Messungen wurde bei der Verwendung des modifizierten Inhibitors eine geringere Rauigkeit der Oberfläche festgestellt, was für eine bessere Schichtintegration auf der Metalloberfläche spricht. [19]

Bis jetzt wurden Methoden angesprochen, bei denen die eigentlich verwendeten Inhibitorstrukturen modifiziert wurden. Es gibt jedoch auch Substanzen, die den Inhibitorlösungen direkt zugegeben werden. Ein oft verwendeter Zusatzstoff bei wasserlöslichen Inhibitoren ist Natriumthiosulfat. Natriumthiosulfat wirkt selbst als anodischer Inhibitor und kann die Korrosionsrate in sauren Medien deutlich reduzieren. Gegen eine alleinige Verwendung als Korrosionsinhibitor spricht jedoch, dass die Wirksamkeit sehr schnell nachlässt und nicht über lange Zeiträume aufrechterhalten werden kann. Eine Zudosierung zu wasserlöslichen Inhibitoren (Amine, Imidazoline) in kleinen Mengen kann jedoch förderlich wirken und die Inhibitoreffizienz dramatisch erhöhen. Dabei soll die Zugabe von Natriumthiosulfat besonders beim Vorhandensein von Korrosionsprodukten an der Oberfläche deutliche Verbesserung bringen. Der Grund für diesen Effekt ist nicht eindeutig geklärt. Es gibt Meinungen die von einer oberflächenaktivierenden Wirkung ausgehen. [20, 21]

## 2.3 Wirkungsweise von filmbildenden Inhibitoren

Die grundsätzliche Wirkungsweise von filmbildenden Inhibitoren beruht auf der Bildung einer Trennschicht (Film), die das korrosive Medium hindert mit der Metalloberfläche zu reagieren. Diese Trennschicht bildet sich durch Anlagerung von Inhibitormolekülen an die Metalloberfläche. Abbildung 14 zeigt den Aufbau einer Inhibitorschicht. Die funktionellen Gruppen lagern sich an der Oberfläche an und die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten bilden eine Barriere.

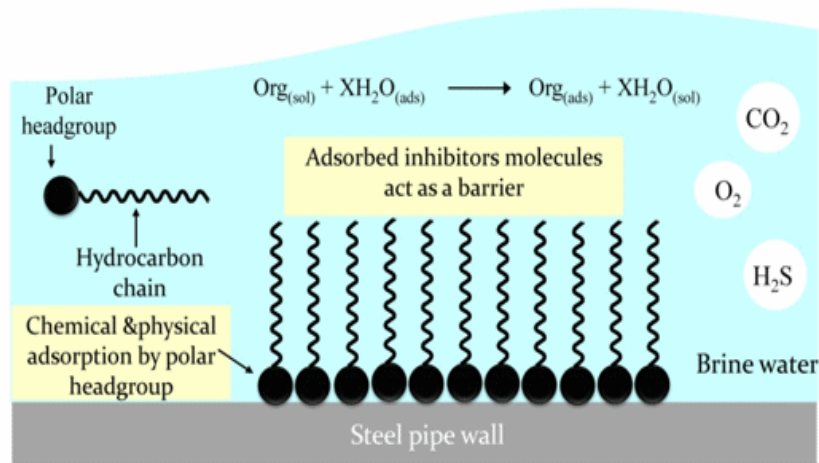


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer Inhibitorschicht [7]

Die Wirkung der Schicht kann aufgrund des hydrophoben Charakters der Ketten durch die Anlagerung von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Öl) aus dem Medium gestärkt werden. Es kommt dann zur Ausbildung eines öligen Filmes. Abbildung 15 zeigt eine durch Öl-Moleküle verstärkte Barriere. [18]

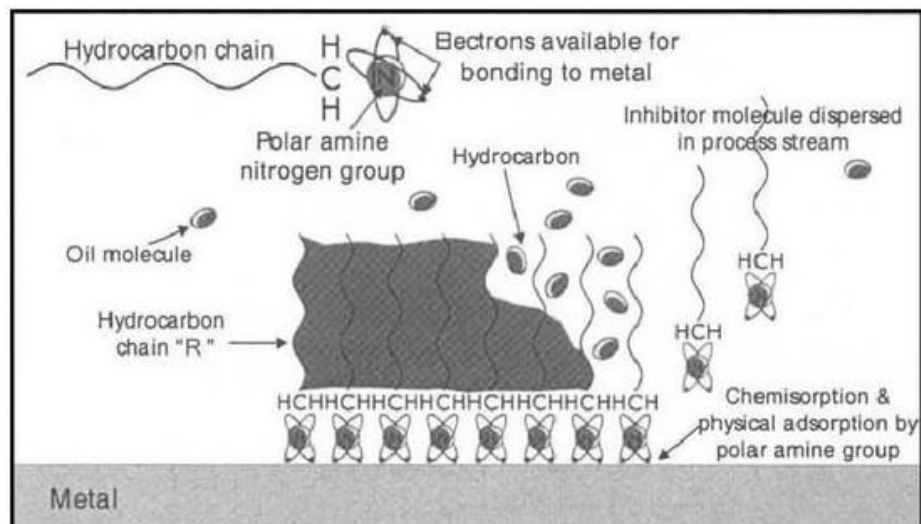


Abbildung 15: Darstellung des Aufbaues einer Inhibitorschicht mit zusätzlicher Einlagerung von Öl zwischen den Kohlenwasserstoffkette [18]

### 2.3.1 Adsorption

Der entscheidende Vorgang für die Wirkung eines Inhibitors ist die Adsorption der Moleküle an die Oberfläche. Bei einem Kontakt von blanken Metallen mit wässrigen Lösungen belegt sich die Metalloberfläche mit Wassermolekülen. Ein Inhibitor muss bei

einer Adsorption die Wassermoleküle von der Oberfläche verdrängen. Die Neigung Wassermoleküle an der Oberfläche zu ersetzen nimmt mit der Stärke der Ladung eines Inhibitormoleküls zu. Wie bereits in vorigen Kapiteln erwähnt, ist die Ladung der Moleküle vom Aufbau abhängig. Elektronegativere Elemente in der Struktur fördern deshalb die Adsorptionsneigung. Die Molekülstruktur und im Speziellen dabei die Elektronenverteilung im Molekül bestimmen, ob eine Adsorption nur durch elektrostatische Wechselwirkung (Physisorption) oder durch Ladungsträgeraustausch (Chemisorption) abläuft. Das bestimmbare Maß hierbei ist die freie Adsorptionsenergie. Wenn eine Adsorptionsenergie von bis zu maximal 40 KJ/mol vorliegt, spricht man von Physisorption. Teilweise gibt es Autoren, die nur Adsorptionsenergien bis 25 KJ/mol als Physisorption bezeichnen und darüber von gemischter Adsorption sprechen. Die Adsorptionseenergie bei Chemisorption liegt dagegen im Bereich zwischen 40 KJ/mol und 420 KJ/mol. Die thermodynamischen Größen (Typ und Energie) der Adsorption können mithilfe von Adsorptionsisothermen für jeden einzelnen Inhibitor bestimmt werden. [2]

Es gibt mehrere verschiedene Adsorptionsisothermen, die den Vorgang von Adsorption und Desorption eines Stoffes an einer Oberfläche beschreiben. Nachfolgende Aufzählung beschreibt die wichtigsten kurz, stellt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit:

- Langmuir-Isotherme: Von dieser Isotherme werden andere Isothermen abgeleitet. Sie kann deshalb als die Ausgangsisotherme angesehen werden. Für die Anwendung der Langmuir-Isotherme gelten die vereinfachenden Bedingungen, dass die Adsorption in einer einzelnen molekularen Schicht stattfindet und alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Zusätzlich kommt es zu keinen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen. [22]
- Frumkin-Isotherme: Diese Isotherme basiert auf der Langmuir-Isotherme und erweitert diese um einen Faktor, der eine Wechselwirkung unter den adsorbierten Teilchen berücksichtigt. [23]
- Freundlich-Isotherme: Diese Isotherme berücksichtigt, im Vergleich zur Langmuir-Isotherme, dass während der Adsorption die Adsorptionsenthalpie nicht konstant bleibt, sondern mit fortschreitenden Bedeckungsgrad weniger negativ wird. Es wird eine Sättigung bei fortschreitender Adsorption berücksichtigt. [22]



- BET-Isotherme: Die BET-Isotherme (benannt nach den Entwicklern des Modells Brunauer-Emmett-Teller) findet dann Anwendung, wenn es sich nicht um eine Adsorption einer Monolage handelt, sondern wenn die anfängliche Deckschicht als Substrat für eine weitere Adsorption dienen soll. Deshalb wird diese Isotherme bei der Bildung von Multilayern herangezogen. [22]

Es existieren noch weitere Isothermen wie die Temkin- oder die Virial Parson-Isotherme. Für das tiefere Verständnis sei an dieser Stelle auf diverse Literaturstellen verwiesen. [22] Um zu bestimmen welche Adsorptionsisotherme für den jeweiligen Anwendungsfall die passende ist, gibt es zu allen Isothermen sogenannte Verification Plots. Abbildung 16 zeigt verification plots verschiedener Isothermen.

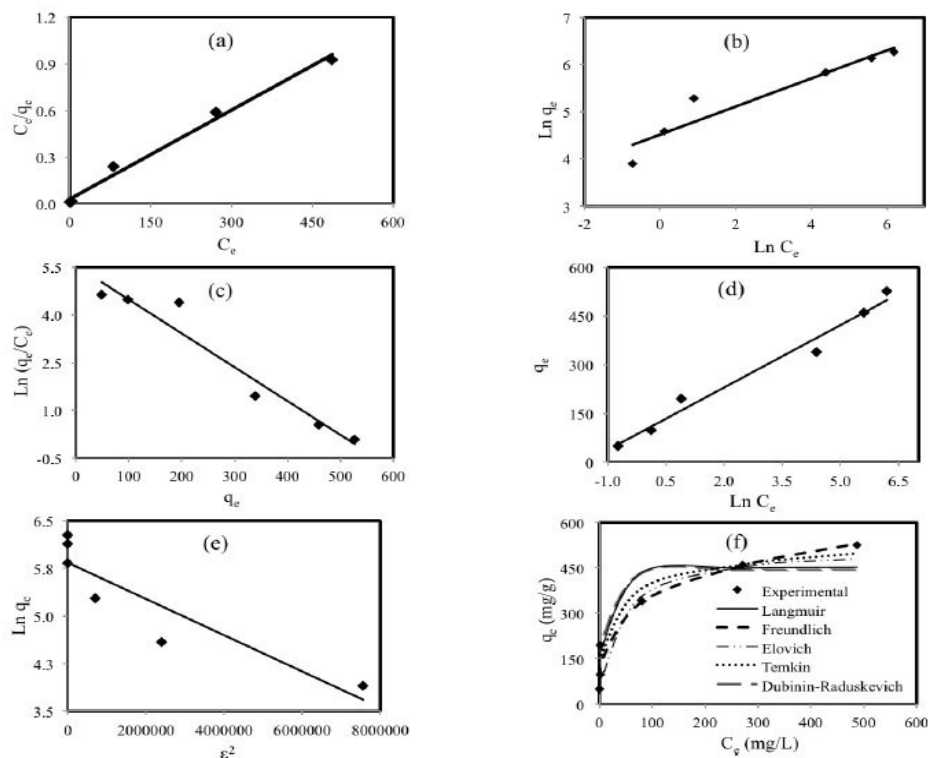


Figure 2: Comparison of isotherm models for dye adsorption on montmorillonite (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Elovich, (d) Temkin, (e) Dubinin Radushkevich, (f) All isotherm models, non-linear plot).

Abbildung 16: Verification plots mehrerer Adsorptionsisothermen. In dem gezeigten Fall weist die Langmuir-Isotherme (a) die beste Korrelation auf und kann somit verwendet werden [24]

Die Achsenabschnitte dieser Plots sind so gewählt, dass stets ein linearer Zusammenhang entsteht, wenn die Adsorptionsbedingungen der gewählten Isotherme erfüllt sind. Bei allen diesen Darstellungen ist immer der Bedeckungsgrad der Oberfläche gegen die

Inhibitorkonzentration in der Lösung aufgetragen. Man sucht nun jene Isotherme, die mit den experimentell erhaltenen Resultaten, die beste Übereinstimmung ergibt. Als Maß für die Übereinstimmung wird der Regressionskoeffizient  $R^2$  angegeben. Daraus lässt sich dann ableiten, welche Isotherme den untersuchten Adsorptionsprozess am besten beschreibt. Aus der jeweiligen Gleichung der Adsorptionsisotherme kann die freie Energie der Adsorption eines Moleküls bestimmt werden. Der formelle Zusammenhang sei am Beispiel der Langmuir-Isotherme dargestellt. Formel 1 zeigt die mathematische Beschreibung der Isotherme. Dabei entspricht  $C$  der Inhibitorkonzentration in der Lösung,  $\theta$  dem Bedeckungsgrad der Oberfläche und  $K$  stellt die Gleichgewichtskonstante der Adsorption dar. [24]

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (1)$$

Der Bedeckungsgrad  $\theta$  kann aus dem in Formel 2 gezeigten Zusammenhang bestimmt werden.  $CR$  entspricht dabei der Korrosionsrate ohne Zugabe eines Inhibitors und  $CR_{inh}$  der Korrosionsrate unter Anwesenheit des Inhibitors. [24]

$$\theta = \frac{CR - CR_{inh}}{CR} \quad (2)$$

Aus der ersten Gleichung kann somit die Konstante  $K$  bestimmt werden. In weiterer Folge kann man aus dem nachfolgenden Zusammenhang die freie Energie der Adsorption bestimmen. In der Gleichung repräsentiert  $\Delta G$  die freie Energie der Adsorption,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. [25]

$$K = \frac{1}{55.5} * \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (3)$$

Die Berechnung gibt Aufschluss über die Art und die Stärke der Anbindung der adsorbierten Substanz. Wenn man die zeitliche Abfolge der Adsorption näher betrachtet, zeigt sich, dass auch Substanzen mit großer Ladungsdifferenz, die eigentlich durch Chemisorption gebunden werden, zuerst durch Physisorption anhaften. Erst in weiterer Folge, bildet sich eine Bindung zur Oberfläche aus. Der Prozess der Chemisorption benötigt eine gewisse Verweilzeit der Moleküle an der Oberfläche um stattfinden zu können. Auf der linken Seite der Abbildung 17 ist diese Abfolge nochmals schematisch dargestellt.

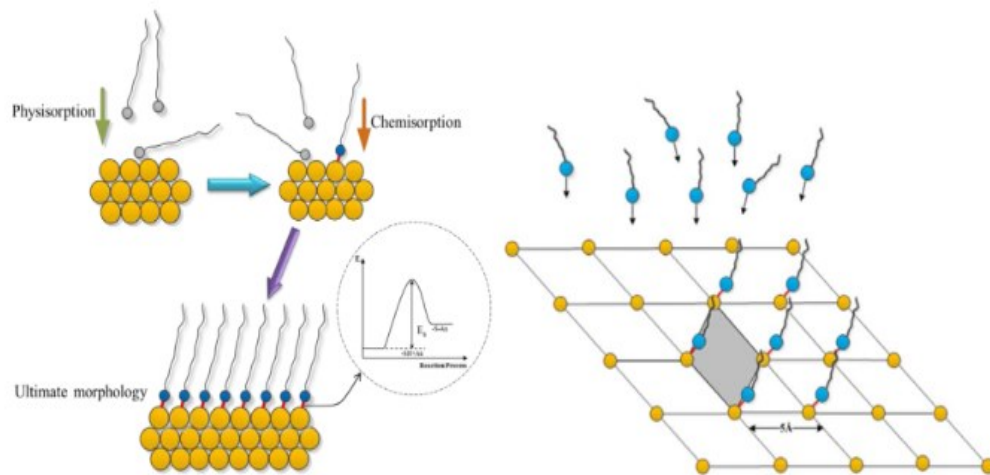


Abbildung 17: Ablauf von Physisorption und Chemisorption von Inhibitormolekülen an der Metalloberfläche [16]

Ein weiterer Unterschied zwischen Physisorption und Chemisorption ergibt sich bei der Ausrichtung der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche. Während bei der Physisorption keine Ausrichtung der Moleküle stattfindet und diese wahllos orientiert an der Oberfläche anhaften, kommt es bei der Chemisorption durch den gerichteten Charakter der Bindung zur Ausrichtung der Moleküle. Dabei liegen die Kohlenwasserstoffketten parallel zueinander und richten sich normal auf die Oberfläche aus. Abbildung 18 zeigt eine Simulation vom Verhalten von physis- und chemisorbierten Molekülen an einer Oberfläche.

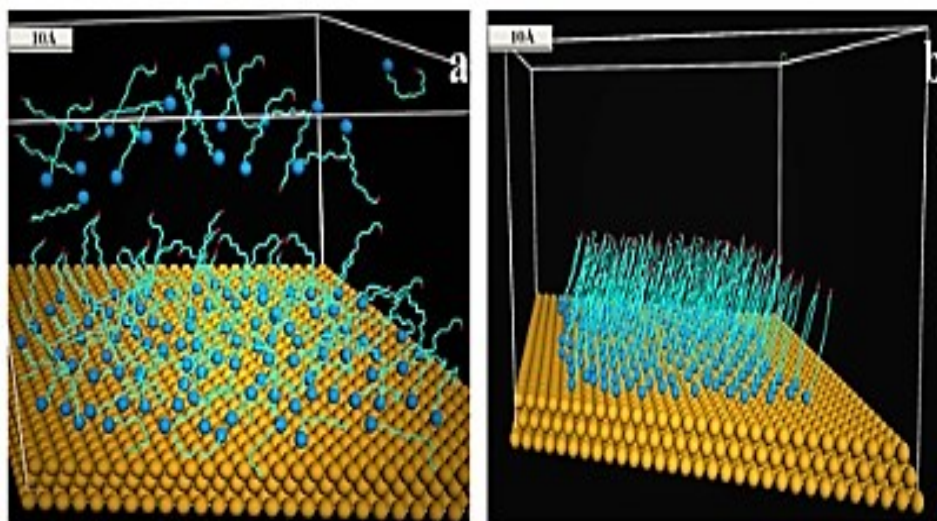


Abbildung 18: Simulation des Molekülverhaltens bei Physisorption (a) und Chemisorption (b) [16]

Diese Simulation zeigt, dass nur bei chemisorbierten Molekülen eine ausgeprägte Barrierewirkung durch die Kohlenwasserstoffketten entstehen kann und die Adsorption

zu einem höheren Bedeckungsgrad führt, da die Moleküle enger beisammen liegen. In diesem Zusammenhang steht ein weiteres wichtiges Kriterium für eine Adsorption von Molekülen an der Oberfläche: Die Anzahl der Adsorptionsplätze. Wie schon vorher erwähnt ist jeder Platz an der Oberfläche eines Metalls in wässriger Lösung mit einem Wassermolekül belegt. Die Schutzwirkung eines Inhibitors beruht darauf, diese Bindungsplätze des Wassers an der Oberfläche einzunehmen und die Wassermoleküle von der Oberfläche zu verdrängen. Deshalb muss die Affinität eines Inhibitormoleküls zur Metalloberfläche größer sein als die des Wassers. Ist diese Grundvoraussetzung erfüllt, erfolgt die Adsorption der Inhibitormoleküle an den Bindungsstellen der Wassermoleküle.

In Abbildung 17 auf der rechten Seite ist die idealisierte Form der Besetzung der Metalloberfläche durch Inhibitormoleküle gezeigt. Dabei werden alle Bindungsstellen belegt. Es gibt aber einige Inhibitorstrukturen für die gewisse Einschränkungen bezüglich der Verteilung an der Oberfläche existieren. Es ist nicht für alle Inhibitoren energetisch möglich jede Bindungsposition einer Metalloberfläche zu besetzen, da dies durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander verhindert wird. Eine Studie über die Verteilung von Imidazolinmolekülen auf der Oberfläche zeigt, dass sie bedingt durch die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, nur in einem minimalen Abstand von 10.28 Å zueinander auf der Oberfläche anhaften können. Die freien Bindungsstellen einer Metalloberfläche liegen in der Regel aber in engeren Abständen zueinander. Daraus ergibt sich, dass Imidazolinmoleküle nur ungefähr jede dritte Bindungsstelle der Metalloberfläche besetzen können. Abbildung 19 illustriert diesen Sachverhalt graphisch. [9]

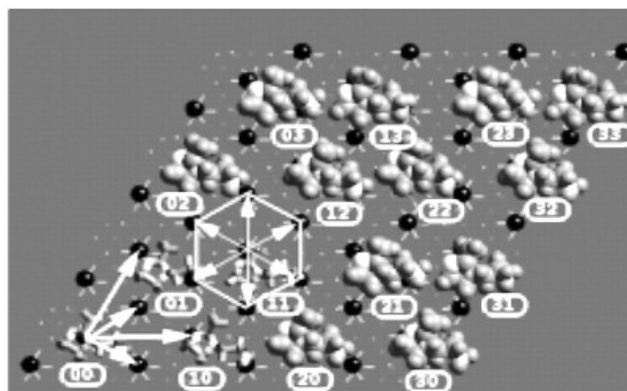


Abbildung 19: Positionierung von Imidazolinmolekülen auf einer Metalloberfläche. Die schwarzen Punkte stellen dabei die Bindungsplätze der Metalloberfläche dar [9]

Da nur jede dritte Stelle der Oberfläche durch direkte Adsorption bedeckt ist, muss sich eine Struktur bilden um den Transport der wässrigen Phase zur Oberfläche zu unterbinden. Deshalb beruht die gute Schutzwirkung der Imidazoline nicht auf der Bildung einer monomolekularen Schicht sondern ist direkt an den Aufbau einer Bilayerstruktur geknüpft. [10]

### 2.3.2 Schichtstruktur

Die Inhibitorschicht kann einen unterschiedlichen Aufbau haben und man unterscheidet grundsätzlich zwischen Mono-, Bi- oder Multilayeraufbau (Abbildung 20). Unter einem Monolayer versteht man eine Belegung der Oberfläche durch eine monomolekulare Schicht, wie sie in Abbildung 20 (a) dargestellt ist. Wenn die Konzentration der Inhibitormoleküle in der Lösung zunimmt kommt es in weiterer Folge zur Ausbildung eines Bi-oder Multilayers an der Oberfläche (Abbildung 20 (c)). Die Moleküle der zweiten Adsorptionsschicht liegen um  $180^\circ$  gedreht zur ersten Moleküllage vor, sodass die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten ineinander greifen. Ein Teil der polaren Kopfgruppen (hydrophile Gruppe) ist dann in Richtung der wässrigen Phase ausgerichtet. [26]

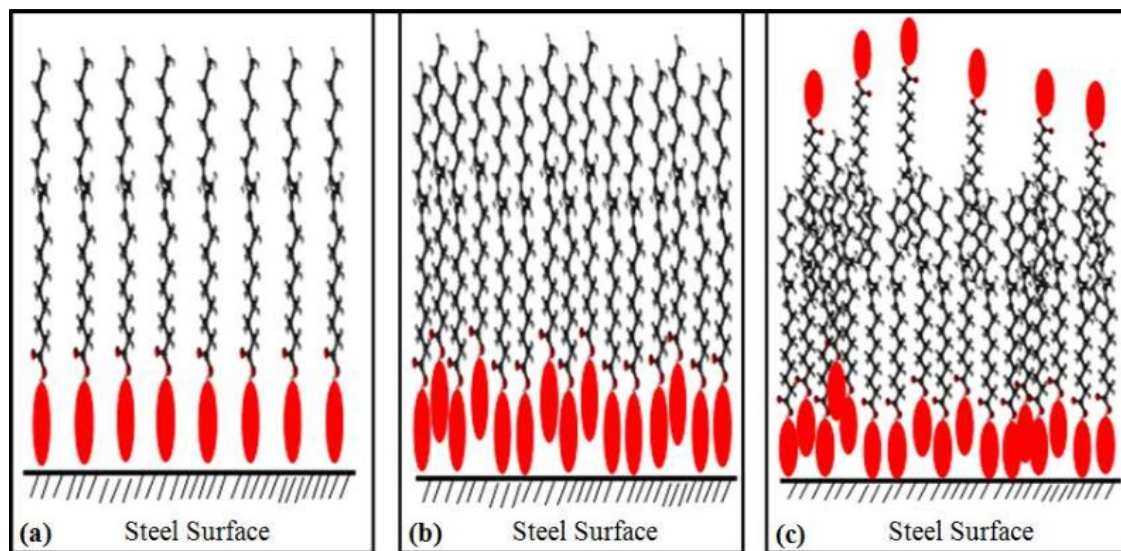


Abbildung 20: Konzentrationsabhängige Ausbildung der Inhibitorschicht a) niedrigste Konzentration – einlagige Schicht, b) höhere Konzentration – verdichtete, einlagige Schicht, c) höchste Inhibitorkonzentration – Ausbildung einer mehrlagigen Schicht [26]

Die Schutzwirkung unterschiedlicher Inhibitoren ist stark von der Art der ausgebildeten Schicht abhängig. Während bei amin-basierenden Inhibitoren die Ausbildung einer monomolekularen Schicht in der Regel ausreicht, um eine gute Schutzwirkung zu erreichen, ist für Imidazolin-basierende Inhibitoren der Aufbau einer mehrlagigen Schicht von zentraler Bedeutung. [10] Abbildung 21 zeigt den Aufbau der notwendigen Bilayerstruktur. Aus der Abbildung ist ersichtlich, warum diese Struktur den Zutritt der wässrigen, korrosiven Phase verhindern kann. Die in der Grafik dargestellten Seitenketten alleine wären nicht in der Lage die Oberfläche zu bedecken. Die Bildung einer monomolekularen Schicht würde daher den Kontakt der Lösung mit den nicht besetzten Fe-Atomen ermöglichen und deshalb nur geringe Schutzwirkung erzielen. [27]

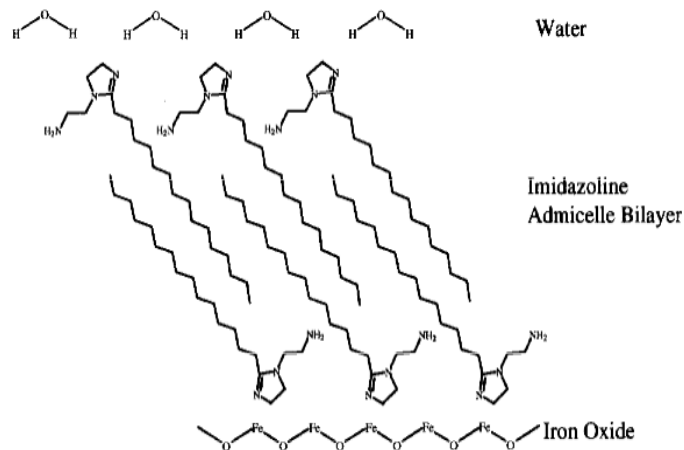


Abbildung 21: Aufbau einer Bilayerschicht bei einem Imidazolin-basierenden Inhibitor. [27]

Andere Veröffentlichungen attestieren bereits Monolayerschichten von Imidazolinen eine gute Schutzwirkung, wobei die Ausbildung der Art der Schicht sehr stark von unterschiedlichen Modifikationen des Imidazolinmoleküles abhängt. Abbildung 22 zeigt den Korrosionsangriff einer Stahlprobe in  $\text{CO}_2$  gespülter Lösung und der Zugabe von Salz. Die Messungen wurden mittels AFM durchgeführt. Das links Bild zeigt die ungeschützte Oberfläche mit einem starken Korrosionsangriff. Das rechte Bild zeigt die Oberfläche bei der Zugabe eines Imidazolin-hältigen Inhibitors. Es ist praktisch kein Korrosionsangriff zu erkennen. Ergänzend durchgeführte Messungen mit einer Quartz-Mikrowaage bestätigen eine monomolekulare Schutzschicht an der Oberfläche. [28]

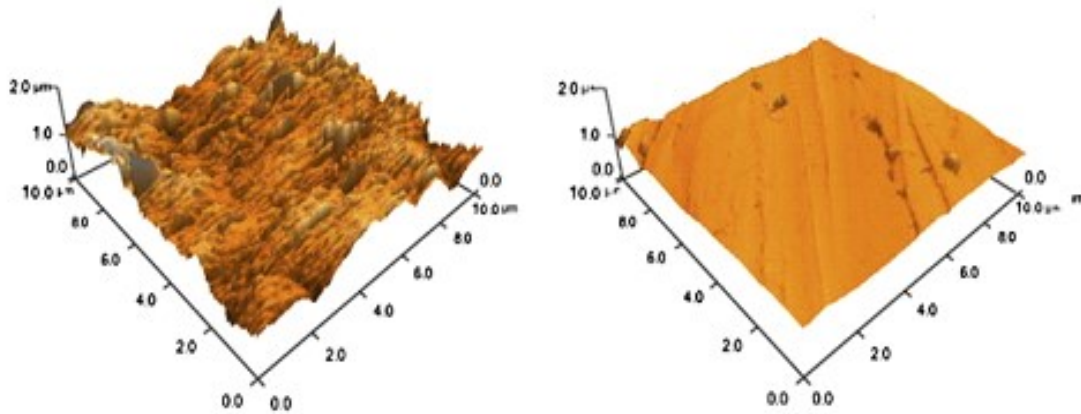


Abbildung 22: Topographie des Korrosionsangriffes einer Stahlfläche ohne (links) und mit Inhibitor (rechts), aufgenommen mittels AFM [28]

Bei den Gemini-Strukturen ist der Adsorptionsprozess etwas komplizierter. Bei einer Erhöhung der Konzentration bilden sich unterschiedliche Schichtmodifikationen an der Oberfläche aus. Eine vollständige Schutzwirkung wird aber ähnlich, wie bei den Imidazolinen erst durch den Aufbau eines Multilayers erreicht. Abbildung 23 zeigt die konzentrationsabhängigen Schichtausbildungsformen eines Gemini Surfactants, beginnend mit der horizontalen Anlagerung einzelner Moleküle (Abbildung 23 (a)) bis hin zum komplexen Multilayeraufbau (Abbildung 23 (e)) mit optimaler Schutzwirkung. Die unterschiedlichen Schichttypen ergeben sich durch die Wechselwirkungen der komplexen Moleküle untereinander. Erst ab Erreichen einer ausreichend hohen Konzentration in der Lösung wird die optimale Anordnung (e) energetisch günstig. [29]

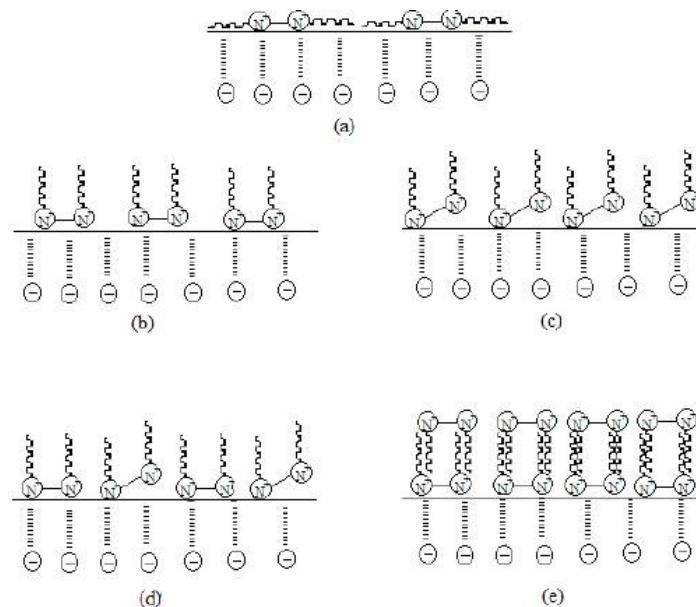


Abbildung 23: Stadien der Schichtbildung einer Gemini-Struktur, abhängig von der Konzentration [29]

### 2.3.3 Mizellen

Die Ausbildung der Schutzschichtstruktur ist von der Konzentration des Inhibitors in der Lösung abhängig. Dies beruht auf der Tatsache, dass Tenside, wenn sie in einer Lösung oder an Grenzflächen vorliegen, die Tendenz haben zu agglomerieren. Die treibende Kraft dafür ist die Minimierung der Energie. Die entstehenden Anordnungen sind aber nicht regellos sondern erfolgen in definierten Strukturen, die als Mizellen bezeichnet werden. Der Vorgang wird als Selbstassemblierung bezeichnet. Das Erscheinungsbild von Mizellen hängt dabei sehr stark von der Zusammensetzung der Lösung ab. In Abbildung 24 sind zwei Grundstrukturen von Mizellen dargestellt. Die linke Seite der Abbildung zeigt eine Mizelle, wie sie in wässrigen Lösungen entsteht. Dabei richten sich die hydrophilen Gruppen nach außen aus und die hydrophoben Ketten bilden das Zentrum der Struktur. Im Falle eines organischen Lösungsmittels kommt es zur Bildung einer sogenannten inversen Mizelle. Bei dieser Struktur bilden die polaren Gruppen das Zentrum der Mizelle und die Kohlenwasserstoffketten sind nach Außen gerichtet, wie in Abbildung 24 auf der rechten Seite dargestellt.

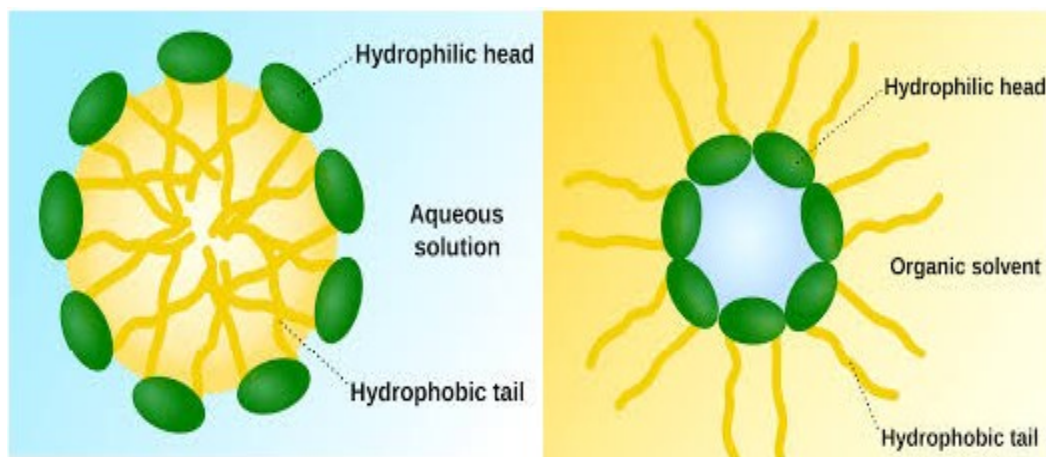


Abbildung 24: Aufbau von Mizellen in wässrigen (links) und in organischen (rechts) Lösungen [7]

Diese beiden Abbildungen zeigen schematisch den einfachsten möglichen Aufbau einer Mizelle. In der Praxis sind zahlreiche unterschiedliche Modifikationen möglich. In Abbildung 25 sind mehrere strukturelle Formen der Mizellenbildung schematisch gezeigt.



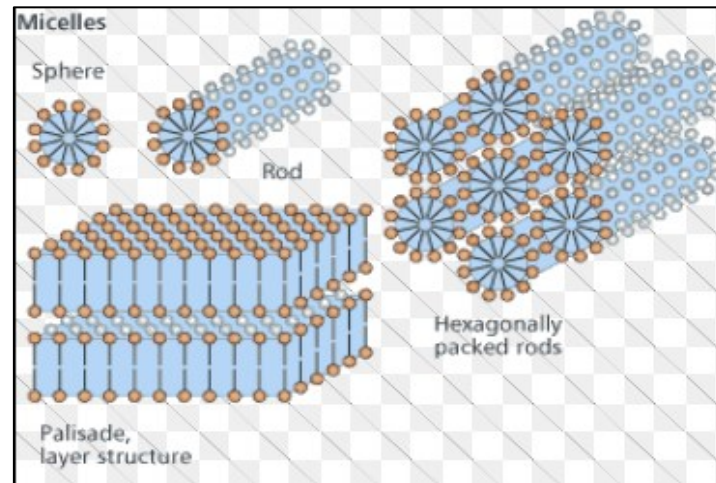


Abbildung 25: Mögliche, strukturelle Ausbildungsformen von Mizellen [7]

Für jeden einzelnen Inhibitor existiert, je nach Art der Lösung, eine bestimmte Konzentration oberhalb der die Bildung von Mizellen einsetzt. Diese Konzentration bezeichnet man als kritische Konzentration der Mizellenbildung (Critical Micelle Concentration, kurz CMC genannt). Wird diese Konzentration erreicht, kommt es schlagartig zur Bildung von Mizellen. Es stellt sich, in weiterer Folge ein Gleichgewicht zwischen Monomolekülen und Mizellen in der Lösung ein. Bei einer Steigerung der Konzentration über die CMC hinaus, erhöht sich nur mehr der Anteil an Molekülen, die in Form von Mizellen vorliegen. Die Anzahl der Monomoleküle in der Lösung bleibt konstant und hat ihr Maximum erreicht.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der CMC ist die Messung der Oberflächenspannung einer Lösung. Durch die Zugabe von Tensiden verringert sich die Oberflächenspannung einer Lösung. Erreicht die Anzahl der Moleküle in der Lösung die CMC, bleibt die Oberflächenspannung konstant. Es sind also nur die nicht agglomerierten Moleküle für die Abnahme der Oberflächenspannung verantwortlich. Somit kann durch die Bestimmung der Oberflächenspannung einer Lösung die Existenz von Mizellen nachgewiesen werden. Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer Lösung von der Konzentration an gelösten Inhibitormolekülen. Zusätzlich ist das konzentrationsabhängige Verhalten von Inhibitormolekülen in der Abbildung piktographisch dargestellt. Mit der Zunahme der Konzentration an Molekülen in Lösung steigert sich auch die Adsorptionsrate und erreicht bei der CMC ihr Maximum. Eine Erhöhung der Konzentration über die CMC hinaus bringt keine weitere Steigerung der Adsorption- bzw. der Schutzrate [30].

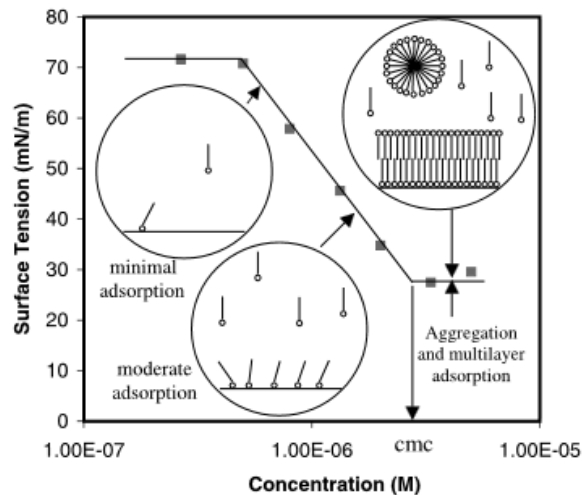


Abbildung 26: Konzentrationabhängiges Adsorptions- und Agglomerationsverhalten von Inhibitormolekülen, verknüpft mit der Oberflächenspannung der Lösung [30]

Diese Überlegungen, die grundsätzlich für das Verhalten in Lösungen gelten, sind auch direkt auf das Verhalten der Adsorption von Tensiden an Oberflächen übertragbar. Letztendlich ist auch die Bi- oder Multilayerbildung an der Oberfläche ein Produkt der Agglomeration von Tensiden. Grundsätzlich tendieren die meisten organischen Inhibitoren zur Bildung von Multilayern bei höheren Konzentrationen. Die notwendige Konzentration kann aber stark variieren.

Es gibt einige unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der CMC eines Inhibitors. Wie schon vorhin besprochen ist eine Möglichkeit die Messung der Änderung der Oberflächenspannung einer Lösung. Dies wird mithilfe eines Tensiometers durchgeführt. Dabei taucht eine Metallplatte in die Lösung ein und es wird jene Zugkraft gemessen, die benötigt wird, um die benetzte Platte wieder herauszuziehen. Aus dieser Kraft, der Plattengeometrie und der Dichte der Flüssigkeit kann man die Oberflächenspannung berechnen.

Eine weitere Möglichkeit die CMC zu bestimmen, ist die Messung der Leitfähigkeit einer Lösung. Während durch die Messung der Oberflächenspannung die CMC sehr eindeutig bestimmbar ist, ist die Festlegung durch Messung der Leitfähigkeit sehr viel schwieriger und ungenauer. Abbildung 27 zeigt graphisch den Verlauf der Oberflächenspannung und der Leitfähigkeit einer Lösung, abhängig von der Inhibitorkonzentration. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, zeigt der Verlauf der Leitfähigkeit nur eine sehr geringe Änderung der Steigung bei Erreichen der CMC. Dadurch ist eine Bestimmung deutlich erschwert.

Eine dritte Eigenschaft die signifikant von der Bildung von Mizellen beeinflusst wird, ist der osmotische Druck der Lösung. Die Messung des osmotischen Druckes ist keine sehr einfach zugängliche Methode und ist deshalb auch nur von theoretischer Bedeutung. Die meist verwendete Methode ist die Messung der Oberflächenspannung, aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und der relativ guten Aussagekraft.[31]

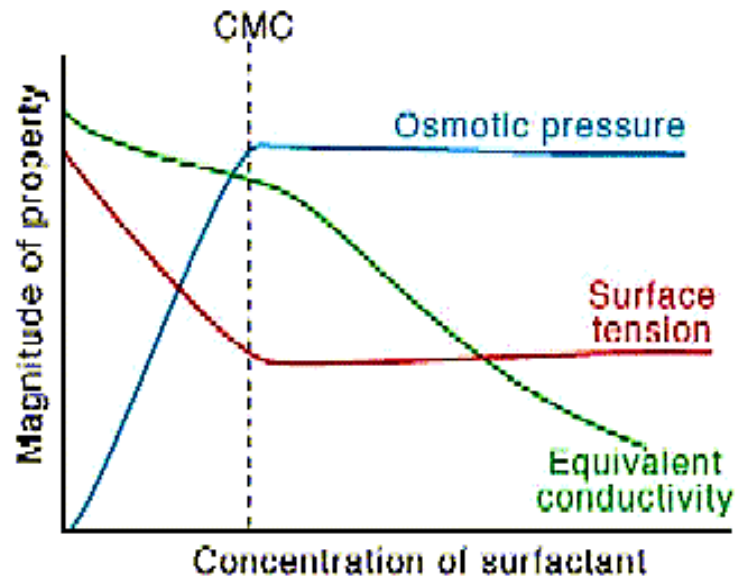


Abbildung 27: Verlauf der Oberflächenspannung, des osmotischen Druckes und der Leitfähigkeit einer Lösung, abhängig von der Inhibitorkonzentration [31]

In den letzten Jahren ist eine weitere Methode entwickelt worden, die auf der Anreicherung eines fluoreszierenden Stoffes im Zentrum einer Mizelle basiert. Ziel dieser Entwicklung war es eine Methode zu erhalten, die es ermöglicht, Messungen online im Prozess durchzuführen. Dies ist möglich, da diese Messmethode nicht von der Zusammensetzung des geförderten Öles oder Gases abhängig ist. Die bisher verwendeten Methoden eignen sich für einen Online-Messeinsatz nicht, da sie alle sehr sensibel auf Veränderung des Fluids reagieren und daher nicht für einen kontinuierlichen Monitoring-Prozess geeignet sind. Bei dieser neuartigen Methode wird die fluoreszierende Substanz dem Fördermedium zugegeben, und reichert sich in vorhandenen Mizellen an. Diese angereicherten Mizellen können dann fluoreszenzspektroskopisch detektiert werden. Liegen keine Mizellen vor, ist die Fluoreszenzintensität sehr gering. Neuartig, entwickelte Apparaturen können direkt am Leitungssystem installiert werden und geben online Information über die Inhibitor dosierung. [32, 33]

Zusätzlich, zu den bis jetzt diskutierten Effekten hat die Ausbildung von Mizellen auch weitere wichtige Vorteile. Inhibitormoleküle, die in Form von Mizellen vorliegen, können

in Strömungen über weitere Strecken transportiert werden als einzelne Moleküle. Dies ist ein wichtiger technologischer Aspekt für den praktischen Einsatz von Inhibitoren in Rohrleitungssystemen, da stets eine kontinuierliche Dosierung des Inhibitors von einer Stelle aus in das Rohrleitungssystem erfolgt. Die Schutzwirkung des Inhibitors beruht auf der vollständigen Belegung der Oberfläche über das gesamte Leitungssystem. Das Vorliegen von Mizellen erleichtert den Transport der Moleküle deutlich, und sorgt für eine bessere Verteilung. Ein weiterer positiver Effekt wird durch die Reservoir-Wirkung von Mizellen erzielt. Sie dienen sozusagen als Vorratsbehälter für Inhibitormoleküle und können im Falle der Abnahme der Inhibitorkonzentration die Schutzwirkung aufrechterhalten. [34]

### **2.3.4 Einflüsse auf die kritische Mizellenkonzentration (CMC)**

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung und Akzeptanz der CMC als wichtiger Faktor beim Einsatz von Inhibitoren sind in den letzten Jahren verstärkt Studien über die Einflüsse unterschiedlicher Faktoren auf die CMC durchgeführt worden. In erster Linie ist die CMC von der Struktur des Inhibitors abhängig, wobei die Länge der Kohlenstoffkette den größten Einfluss hat.

Studien an quaternären Strukturen mit unterschiedlichen Kettenlängen zeigen, dass mit zunehmender Größe des Moleküls die CMC abnimmt. Eine Zunahme der Molekülgröße bewirkt eine Abnahme der Löslichkeit und fördert dadurch die Agglomeration. Eine Steigerung der Kettenlänge von C12 auf C16 verringert die CMC des Inhibitors um den Faktor 100 (Abbildung 28). Die Auswertung erfolgte mittels Fluoreszenzspektroskopie. Wenn Mizellen in der Lösung vorliegen, reichert sich der fluorisierende Stoff im Zentrum an und kann detektiert werden. Die Polarisationskurve zeigt dann einen deutlichen Anstieg. [35]

Ebenfalls wurde der Einfluss von Chloriden auf die CMC von mehreren Autoren untersucht. Abbildung 28 zeigt die Auswirkung einer unterschiedlichen Chloridionenkonzentration auf die CMC. Während die Zugabe von geringen Mengen an Chloriden die CMC reduzieren kann, kommt es bei größeren Mengen zu einer Zunahme der CMC. [35, 36]

Wiederum andere Publikationen zeigen, dass die Zugabe von Salzen generell zu einer Reduzierung der CMC führt. Der Grund hierfür ist die Reduzierung der coulomb'schen

Wechselwirkungskräfte der polaren Gruppen aufgrund der Abschirmung der Ladung der Tenside. Salze haben die Fähigkeit Wechselwirkungen in ihrer Nähe zu verzerren. [37]

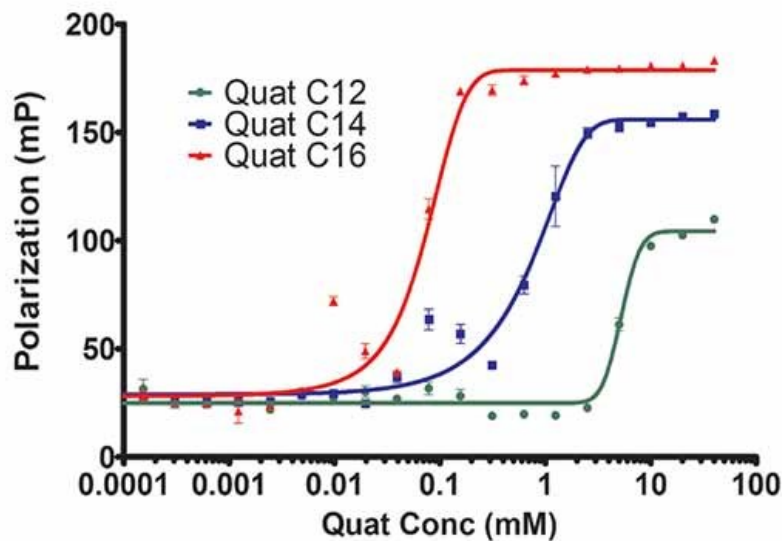


Abbildung 28: Mizellenkonzentrationen von quaternären Verbindung mit unterschiedlich langer Kohlenstoffkette (C12-C16), bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie [35]

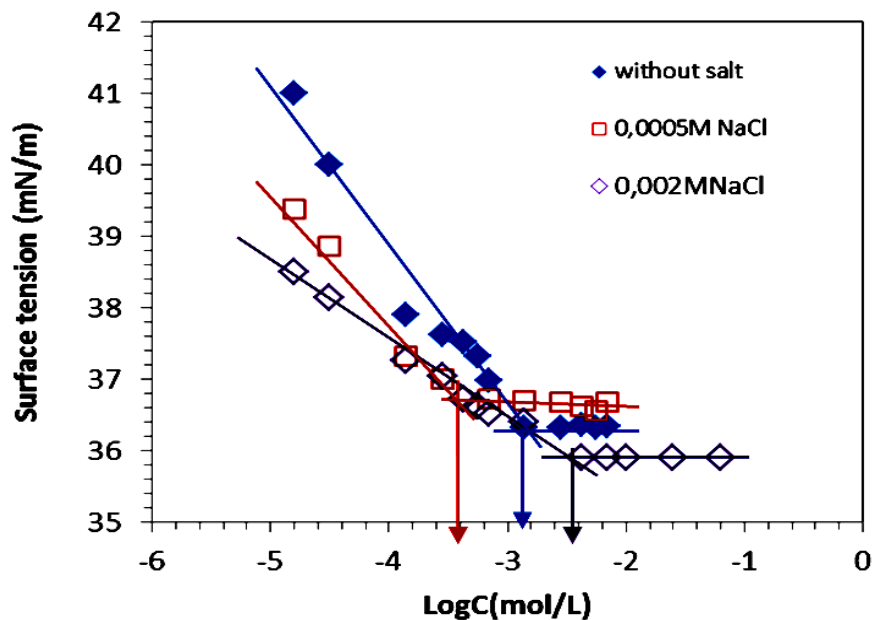


Abbildung 29: Änderung der CMC mit dem Chloridgehalt der Lösung [36]

Ein dritter wichtiger Einflussfaktor ist der pH-Wert der Lösung. Verschiedene Studien belegen, dass für die meisten Inhibitoren die CMC steigt, wenn der pH-Wert fällt. Abbildung 30 zeigt die pH-Wert abhängige Veränderung der CMC eines Inhibitors auf Amin-Basis.

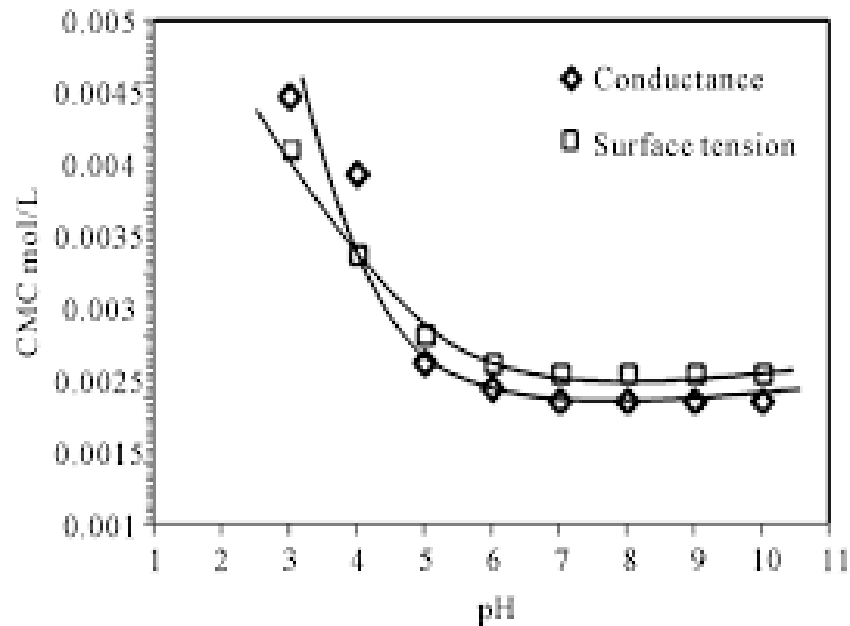


Abbildung 30: Abhängigkeit der CMC eines Amin-basierenden Inhibitors vom pH-Wert der Lösung [36]

### 2.3.5 Inhibitoreffizienz

Als Inhibitoreffizienz bezeichnet man eine Maßgröße, die herangezogen wird, um Aussagen über die Schutzwirkung eines Inhibitors treffen zu können. Einerseits verwendet man diese Größe zur Bewertung der konzentrationsabhängigen Schutzrate eines ausgewählten Inhibitors, sowie andererseits zum Vergleich der Schutzwirkung unterschiedlicher Inhibitoren. Die allgemeine Form der Berechnung basiert auf der Einbeziehung der Korrosionsrate mit und ohne Verwendung eines Inhibitors. Entsprechend der ASTM Normen G184-06 [38] und G185-06 [39] lautet der formelle Zusammenhang (Formel 4):

$$IE[\%] = 100 * \frac{(CR - CR_{inh})}{CR} \quad (4)$$

wobei IE die Inhibitoreffizienz in Prozent angibt, CR die Korrosionsrate ohne Inhibitor und  $CR_{inh}$  die Korrosionsrate mit Inhibitor. Für die Ermittlung der Schutzwirkung ist es mindestens notwendig einen Versuch mit und einen ohne Inhibierung durchzuführen. Die dabei verwendete Prüfmethode hat auf die Berechnung keinen Einfluss.

## 2.4 Einflussfaktoren auf die Wirkungsweise von Inhibitoren

Aufbauend auf dem Verständnis des strukturellen Aufbaues und des Mechanismus der Filmbildung, werden in diesem Kapitel unterschiedliche Einflüsse auf die Schutzwirkung eines Inhibitors besprochen. Abbildung 31 zeigt schematisch und überblickshaft einige wichtige Einflussfaktoren. [40]

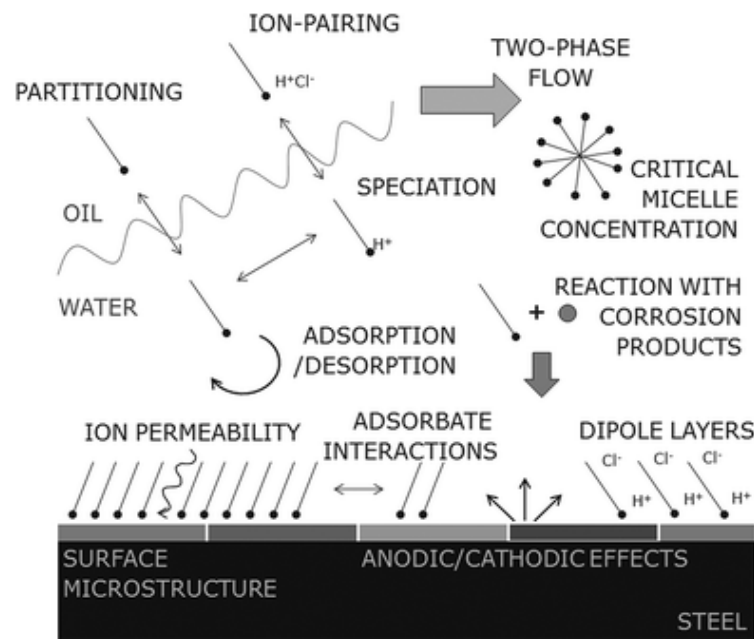


Abbildung 31: Einflussgrößen auf die Inhibitoreffizienz [40]

Nachfolgend werden die folgenden näher diskutiert:

- Partitioning
- Temperatur
- pH-Wert
- Chloridionenkonzentration
- Strömung
- Oberflächenzustand und Mikrostruktur
- Feststoffpartikel

### 2.4.1 Löslichkeit und Phasenverteilung (Partitioning)

Die Löslichkeit eines Inhibitors wird grundsätzlich von seinem molekularen Aufbau bestimmt. Dabei nimmt die Löslichkeit mit der Größe des Moleküls ab. Beim Löslichkeitsverhalten von Inhibitoren in Flüssigkeiten unterscheidet man 3 Kategorien:

- Löslich,
- Unlöslich und
- Dispergierbar,

wobei löslich bedeutet, dass sich die Flüssigkeiten vollständig mischen. Wenn sich zwei Flüssigkeiten überhaupt nicht mischen und sich zwei Phasen bilden, spricht man von Unlöslichkeit. Dispergierbar bedeutet, dass sich eine Phase in einer anderen fein verteilt, jedoch nicht löst, was oftmals durch eine Trübung erkennbar ist. Man bezeichnet dieses Verhalten auch als zeitabhängige Mischung, da die Komponenten mit fortlaufender Zeit zur Entmischung neigen.

Bei der Öl- und Gasförderung unterscheidet man grundsätzlich zwei vorhandene Flüssigphasen: die kohlenwasserstoffhaltige, ölige Phase und die Wasserbegleitphase. Die Betrachtungen des Lösungsverhaltens eines Inhibitors werden immer nur auf eine Phase bezogen. Das Lösungsverhalten des Stoffes in der anderen Phase ist dann meist genau konträr. Löst sich ein Stoff gut in Wasser, ist er schlecht in Öl löslich und umgekehrt. In der Regel erzielen dispergierbare Inhibitoren die besten Resultate. Die Ursache dafür ist im Wechselspiel zwischen Löslichkeit (Verteilung im Fluid, Transport zur Oberfläche) und Adsorption zu finden. Zu hohe Löslichkeit reduziert die Neigung zur Adsorption der Moleküle, wogegen zu geringe Löslichkeit den Transport der Moleküle zur Oberfläche erschweren oder sogar unterbinden kann. Die Balance der beiden Faktoren ist folglich entscheidend für eine gute Inhibitorwirkung. [41]

Die Löslichkeit hängt vom Inhibitoraufbau ab. Imidazolin-basierende Inhibitoren können, abhängig von ihrer Struktur, alle Formen der Löslichkeit aufweisen. Während Moleküle mit Kettenlängen von C8-C14 gut wasserlöslich sind, ist es bei Molekülen mit längeren Ketten, nur mehr durch Anfügung von zusätzlichen polaren, hydrophilen Gruppen möglich, eine Dispergierbarkeit in Wasser zu erzeugen. Amine sind dagegen besser in wässriger Phase löslich. [8]

Die Kenntnis der Verteilung eines Inhibitors in mehrphasigen Medien ist eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung. Bei der Öl- und Gasförderung ist dies



die Verteilung zwischen flüssiger Kohlenwasserstoffphase, Wasser und Erdölbegleitgas. Da die Korrosion von Metalloberflächen vorwiegend in Kontakt mit wässriger Lösung passiert, ist die Anzahl der Moleküle in der Wasserphase, entscheidend für die Inhibitoreffizienz. Die Verteilung eines Inhibitors zwischen Öl- und Wasserphase wird als Partitioning bezeichnet. [42]

Bezüglich des Lösungsverhaltens von Inhibitoren in Öl- / Wassergemischen kann man drei Grundklassen von Inhibitoren unterscheiden:

- Öllöslich,
- Öllöslich und wasserdispergierbar und
- Wasserlöslich.

Die Auswahl eines Inhibitors sollte in Bezug zu den Anwendungsbedingungen erfolgen. Bei der Förderung aus Öl- oder Gaslagerstätten, die einen hohen Anteil an Wasserphase aufweisen (hoher water-cut) ist es erforderlich zumindest einen wasserdispergierbaren, besser einen wasserlöslichen Inhibitor zu verwenden.

Die Verteilungskoeffizient (partitioning coefficient) eines Inhibitors zwischen Öl- und Wasserphase wird entsprechend der folgenden Formel 5 berechnet [43]:

$$K_p = \frac{C_{oil}}{C_{water}} \quad (5)$$

Dabei ist  $K_p$  der Verteilungskoeffizient,  $C_{oil}$  die Konzentration des Inhibitors in der Öl-Phase und  $C_{water}$  die Konzentration in der Wasserphase. Die Verteilung eines Inhibitors zwischen Öl- und Wasserphase wird sehr stark vom strukturellen Aufbau der Inhibitormoleküle (Stärke der hydrophilen Gruppe versus der hydrophoben Kette) und vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst. Der Verteilungskoeffizient eines Inhibitors variiert ebenfalls mit der Phasenverteilung (hoher versus niedriger water cut). [44]

## 2.4.2 Temperatur

Eine Änderung der Temperatur kann in vieler Hinsicht die Wirksamkeit von Inhibitoren beeinflussen. Der Einfluss der Temperatur ist sehr stark von der Art der Adsorption abhängig. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt bei physisorbierten Inhibitoren eine deutliche Verschlechterung der Effizienz, da die Desorption gefördert wird. Dagegen

steigert eine Temperaturerhöhung bei chemisorbierenden Molekülen die Adsorptionsrate und die Bindungsstärke was in weiterer Folge auch die Schutzwirkung erhöht. Dies gilt natürlich nur im vorgeschriebenen Temperatureinsatzbereich des jeweiligen Inhibitors. [4, 45]

Generell sind beim Einsatz von organischen Inhibitoren gewisse Obergrenzen bezüglich der Temperatur gesetzt, bedingt durch die thermische Stabilität der Struktur. Die maximale Einsatztemperatur eines Inhibitors hängt einerseits vom strukturellen Aufbau ab, ist aber auch vom Einsatzmedium (Öl / Wasser) und vom Druck abhängig. Das Verhalten von quaternären Strukturen ist bei erhöhter Temperatur stark vom Einsatzmedium abhängig. Während in einem Öl-basierenden Medium keine Veränderung bei 80°C auftreten, kommt es in wässriger Lösung bereits zur Strukturumwandlung. [41]

Der Einsatzbereich von Amin- und Imidazolin-basierenden Inhibitoren erstreckt sich in der Regel über einen größeren Temperaturbereich. Abhängig von der genauen Struktur ist ein Einsatz bis zu 130°C kein Problem. [46] Genaue Grenzwerte sind jeweils dem Datenblatt des verwendeten Inhibitors zu entnehmen.

### 2.4.3 pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes ist bei der Anwendung von Inhibitoren meist nur von untergeordneter Rolle. Der Grund hierfür ist, dass ein Inhibitor, entsprechend der im Anwendungsfall vorherrschenden Bedingungen, ausgewählt wird. Im so vordefinierten pH-Bereich zeigt ein Inhibitor in der Regel nur geringe Veränderung der Effizienz. Trotzdem kann man Unterschiede zwischen einzelnen Inhibitorstrukturen erkennen. Die Schutzwirkung von Amin-basierenden Inhibitoren wird vom pH-Wert beeinflusst, wobei in der Regel gilt, dass eine Erhöhung des pH-Wertes die Effizienz steigert. Langzeituntersuchungen mit einem Amin-basierenden Inhibitor (tertiäres Amin) zeigen, dass ein Anstieg des pH-Wertes die Schutzrate steigern kann (Abbildung 32). [47]

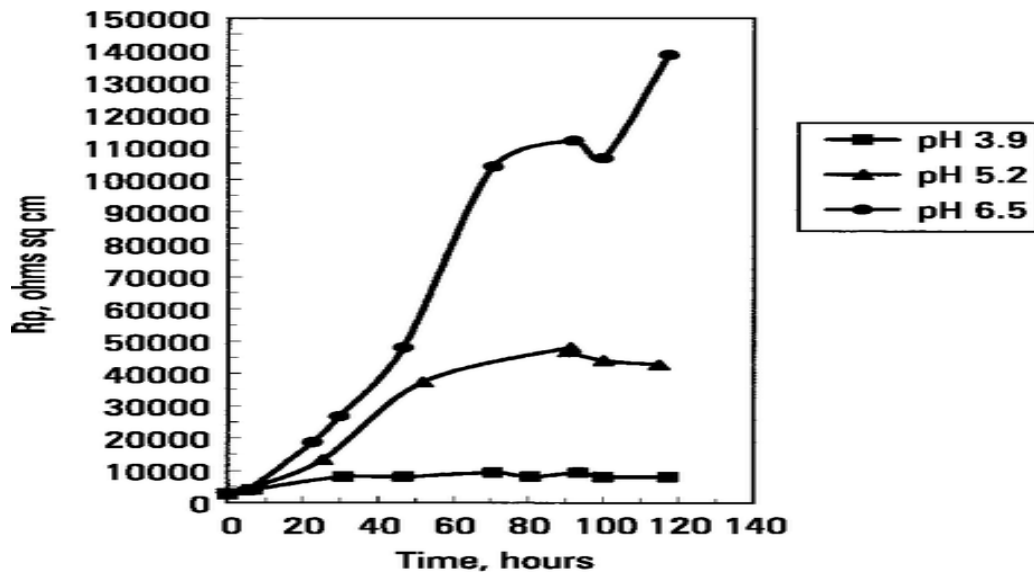


Abbildung 32: Polarisationswiderstand einer Stahlprobe in Anwesenheit eines tertiären Amines, gemessen bei verschiedenen pH-Werten [47]

Die Effizienz von Imidazolin-basierenden Inhibitoren ist dagegen vollständig unabhängig vom pH-Wert. Aufgrund ihrer stabilen Struktur bleibt die elektrische Ladung sowohl in sauren, in neutralen als auch in alkalischen Medien gleich. [8]

#### 2.4.4 Chloridionenkonzentration

Bei der Förderung von Öl oder Gas aus Lagerstätten liegen teilweise, je nach Beschaffenheit der Lagerstätte, beträchtliche Konzentrationen an Chloriden vor. Der Einfluss der Chloridionen auf die Korrosion von metallischen Werkstoffen ist ein sehr genau untersuchtes Phänomen. Über die Wechselwirkung von Chloriden mit Inhibitormolekülen oder Inhibitorschichten ist dagegen wenig bekannt. Die meisten Untersuchungen beschränken sich rein auf eine Bewertung der Inhibitoreffizienz unter der Anwesenheit von Chloriden, ohne dabei auf mögliche Vorgänge oder Wechselwirkungen einzugehen.

Man muss bei der Betrachtung des Einflusses der Chloridionenkonzentration auf die Inhibitorleistung zwei Aspekte trennen. Einerseits muss ein Inhibitor in der Lage sein adsorbierte Chloridionen von der Oberfläche zu verdrängen. Dafür muss die freie Adsorptionsenergie des Inhibitors höher sein als die des Chloridions. Experimentelle Untersuchungen von Eisen in chloridhaltigen Medien liefern Adsorptionsenergien von ungefähr 15 bis 20 KJ/mol für Chloridionen. [48] Die Adsorptionsenergie eines chemisorbierenden Inhibitors liegt deutlich höher.

Der zweite entscheidende Faktor ist die Beständigkeit einer adsorbierten Inhibitorschicht. Die Schutzwirkung eines Inhibitors beruht auf der Barrierewirkung der nichtpolaren Kohlenwasserstoffkette. Folglich kann die Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffkette als Maß für den Widerstand gegen den Zutritt von aggressiven Ionen verstanden werden. [49] Der Einfluss der Kettenlänge auf die Schutzwirkung wurde bereits in Kapitel 2.2.2 besprochen. Ein weiterer wichtiger Aspekt in diesem Zusammenhang ist die Durchdringbarkeit der Inhibitorschicht. Die entscheidende Größe hierfür ist die Dichte und Porosität der Schicht. Die Dichte ist von der Verteilung und dem Abstand der Kohlenstoffketten an der Oberfläche abhängig. Der Abstand der Ketten wird durch die Anziehungskraft der hydrophoben Ketten zueinander beeinflusst. Diese Anziehungskraft nimmt mit der Länge der Ketten zu (Abbildung 33). [16]

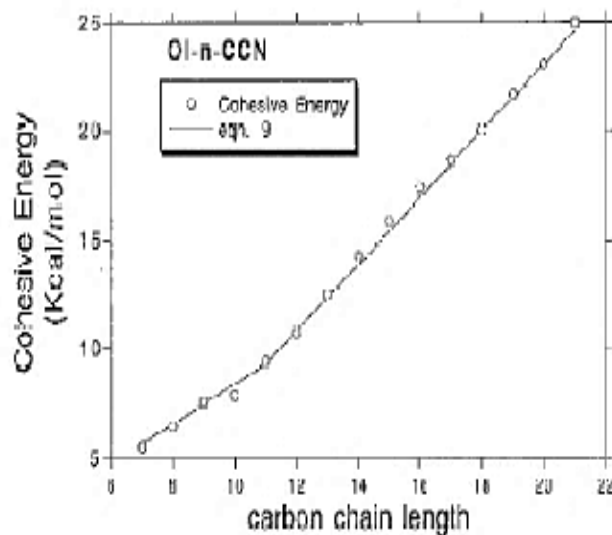


Abbildung 33: Zunahme der Anziehungskraft von Kohlenstoffketten mit zunehmender Länge [16]

Nicht nur die Dichte der Trennschicht hat einen entscheidenden Einfluss sondern auch die Dicke. Die Dicke der Schutzschicht wird hauptsächlich von der Anzahl der Molekülschichten an der Oberfläche bestimmt. Dementsprechend weist ein Bi-Layeraufbau eine bessere Schutzwirkung als ein Monolayeraufbau auf.

## 2.4.5 Strömung

Bedingt durch die, in den letzten Jahre zunehmende Fördergeschwindigkeit, ist der Einfluss der Strömung auf die Korrosion von zentraler Bedeutung geworden. Bei Rohrströmungen unterscheidet man unterschiedliche Ausbildungsformen, abhängig von der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit und den im Rohr beförderten Medien. Die Ausbildungsformen reichen von rein laminarer Strömung bis hin zu turbulenter Strömung bei hohen Geschwindigkeiten. [50–52]

Zahlreiche Studien über den Einfluss der Strömung auf die CO<sub>2</sub>-Korrosion wurden in den letzten Jahren durchgeführt und zeigen, dass eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit die Korrosionsrate von Stahl steigert. [53] In den letzten Jahrzehnten war die verbreitete Meinung, dass eine turbulente Strömung die Schutzwirkung von Inhibitoren stark beeinträchtigen kann. Zahlreiche Publikationen zeigen, dass eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in klarem Zusammenhang mit der Abnahme der Effizienz eines Inhibitors steht. Dabei wird in den meisten Fällen von einer Ablösung der Inhibitormoleküle von der Oberfläche, bedingt durch die turbulente Strömung, gesprochen. [54] Abbildung 34 zeigt die Korrosionsrate einer inhibierten Stahloberfläche, abhängig von der, durch Strömung verursachten Wandschubspannung. Dabei gibt es für jeden Inhibitor einen kritischen Wert der Schubspannung, ab dem es zur Ablösung der Inhibitorschicht kommt. Diese kritischen Wandschubspannungen liegen im Bereich von 100 bis 1500 Pa, abhängig vom verwendeten Inhibitor und den Strömungsbedingungen [55–57].

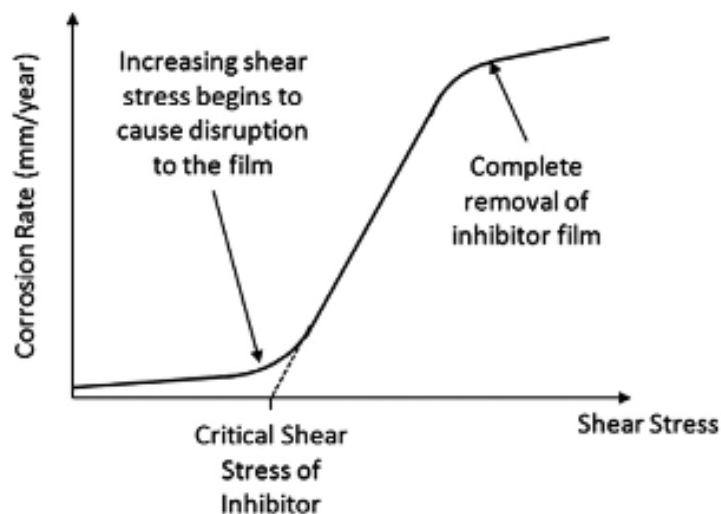


Abbildung 34: Korrosionsrate einer inhibierten Stahloberfläche, abhängig von der auftretenden Wandschubspannung [55]

In den letzten Jahren wurden Untersuchungen mittels Atomic Force Microscope (AFM) durchgeführt mit dem Ziel die Haftung von Inhibitormolekülen an Oberflächen zu untersuchen, um dadurch Rückschlüsse auf das Verhalten in Strömungen zu erhalten.

Für diese Untersuchungen wurde eine Stahlprobe der Qualität X65 mit einem Imidazolin-basierenden Inhibitor verwendet. Der Inhibitor wurde in zwei unterschiedlichen Konzentration zugeben (0,5-faches und das 2-faches der CMC). Die ausgelagerten Proben wurden mit zwei Messmethoden untersucht. Zuerst wurde die Durchdringungskraft gemessen und im zweiten Schritt die laterale Kraft, die nötig ist, um die Schicht zu entfernen (Abbildung 35).

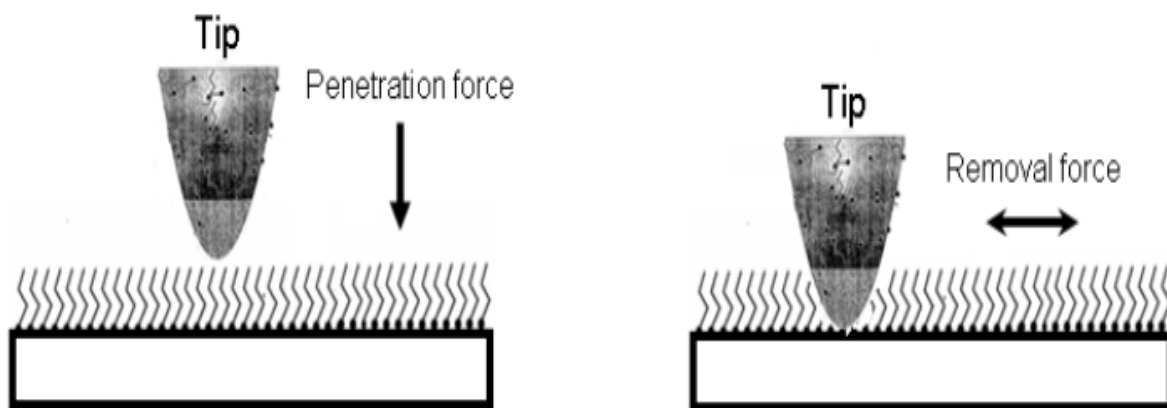


Abbildung 35: Messmethoden der AFM-Untersuchungen an einem X65 Stahl mit Inhibitorschicht [58]

Die gemessene Durchdringungskraft beschreibt die Wechselwirkung der adsorbierten Inhibitormoleküle untereinander und die laterale Kraft begründet sich auf der Wechselwirkung der Inhibitormolekülen mit der Oberfläche. Die gesammelten Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt.

Substrate and inhibitor concentration		Surface morphology	Film thickness (nm)	Normal film penetration		Lateral film removal (Adhesive Force)	
				Force (nN)	Stress (MPa)	Force (nN)	Stress (MPa)
X65 Steel N <sub>2</sub>	0.5 CMC	Flat film	2	1.6	2.3	75	107
	2 CMC	Flat film	4	3.1	4.4	75	107

Abbildung 36: Resultate der AFM-Messungen einer X65 Stahlprobe mit Inhibitorschicht [58]

Die, in den Versuchen gemessenen Schichtdicken, zeigen eine unterschiedliche Schichtausbildung, abhängig von der Konzentration des Inhibitors. Bei einer Dosierung mit dem 0,5-fachen der CMC bildet sich ein Monolayer auf der Oberfläche mit einer Stärke von 2 nm. Im Falle der höheren Dosierung kommt es zur Ausbildung einer 4 nm starken Bilayerschicht. Die Zunahme der Schichtdicke bewirkt eine Steigerung der gemessenen Durchdringungskraft, die als direktes Maß für die Schutzwirkung herangezogen werden kann. Die Messung der lateralen Kraft zeigt keinen Unterschied zwischen den beiden Schichtdicken. Beide Messungen bestätigen, dass die benötigten Kräfte, um eine Inhibitorschicht zu Durchdringen oder zu entfernen, um den Faktor  $10^3$  höher liegen als die maximal, auftretenden Scherkräfte in Strömungen (kPa zu MPa). Deshalb ist es nahezu auszuschließen, dass Inhibitormoleküle, im speziellen Imidazoline, durch Strömung von der Oberfläche abgetragen werden. [58, 59] Diese Ergebnisse können auch noch durch die genauere Betrachtung der Ausbildung einer Strömung gestützt werden. Bei Rohrströmungen kommt es immer zur Ausbildung einer laminaren Grenzschicht, in der stark reduzierte Kräfte vorherrschen (Abbildung 37). [60] Die Dicke dieser Grenzschicht ist abhängig von der Geschwindigkeit und der Art der vorherrschenden Strömung, jedoch ist sie deutlich größer ( $\mu\text{m}$ -Bereich) als die Dicke einer Inhibitorschicht. [61]

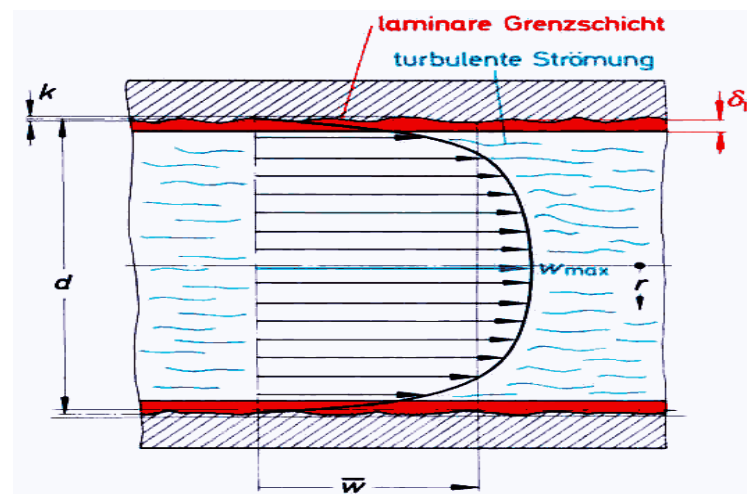


Abbildung 37: Ausbildung einer laminaren Grenzschicht an der Oberfläche bei Rohrströmungen [60]

Diese doch sehr unterschiedlichen Ergebnisse von mehreren Autoren können teilweise auf die unterschiedlichen Ansätze der Untersuchungen zurückgeführt werden. Man muss beim Einfluss der Strömung auf die Inhibitoreffizienz grundsätzlich zwei Faktoren trennen. Einerseits den Einfluss der Strömung auf die Ablösung der Moleküle sowie den

Effekt der Strömung auf die Verteilung, den Transport und die Adsorption der Moleküle. Da bei praktischen Versuchen immer beide Faktoren berücksichtigt wurden und eine genaue Trennung schwer möglich ist, wurde oftmals ein strömungsabhängiges Verhalten eines Inhibitors beobachtet. Die Hauptgründe dafür liegen in der Veränderung der Fluidbedingungen und nicht an der Oberflächenhaftung. Ein stark von der Strömung beeinflusster Parameter ist die Benetzung der Stahloberfläche durch Inhibitormoleküle. Die Ursache liegt in der strömungsabhängigen Phasenverteilung bzw. Durchmischung. Abbildung 38 zeigt die strömungsabhängige Verteilung der Öl- und Wasserphase. Dadurch wird die Verteilung von Inhibitormolekülen stark beeinflusst und es werden zusätzliche Grenzflächen für die Adsorption in Form von Droplets geschaffen. [62, 62]

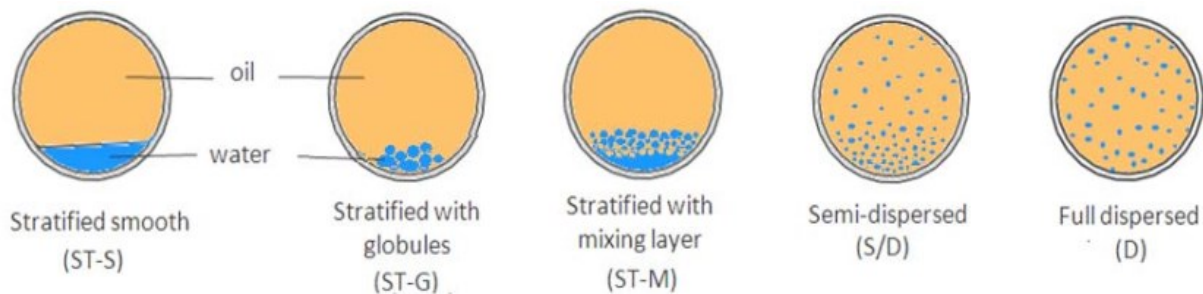


Abbildung 38: Strömungsabhängige Phasenverteilung in einem Öl - Wassergemisch [62]

Andere Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von einer Verringerung der Diffusion von Inhibitormolekülen zur Oberfläche unter turbulenten Strömungsbedingungen. Die resultierende Abnahme der Inhibitoreffizienz kann aber durch eine Erhöhung der Dosierate des Inhibitors wieder ausgeglichen werden. [63]

Eine weitere Studie von Jet Impingement Versuchen, durchgeführt unter Verwendung von drei unterschiedlichen Inhibitoren (Amin, Imidazolin und quaternäre Ammoniumverbindungen, Bedingungen: CO<sub>2</sub> gespültes Wasser, 40°C) zeigt, dass eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit keine Reduzierung der Schutzrate bewirkt. Es wurde mit Geschwindigkeiten von bis zu 20 m/s geprüft. Diese Ergebnisse erhalten jedoch nur Gültigkeit solange die Sauerstoffkonzentration im Medium gewisse Werte (2 ppb) nicht überschreitet. Wenn die Sauerstoffkonzentration in der Lösung zunimmt und dadurch Sauerstoffkorrosion ablaufen kann, beobachtet man eine Zunahme der Korrosionsrate mit der Geschwindigkeit. Dies wird auf den erhöhten Sauerstoffzutritt zur Oberfläche zurückgeführt. [61]



## 2.4.6 Oberflächenzustand und Mikrostruktur

Bis jetzt wurde bei allen Inhibitorschichtmodellen davon ausgegangen, dass eine blanke, gleichförmige Oberfläche vorliegt. Der in der Praxis vorliegende Zustand weicht jedoch meistens sehr stark von diesen idealisierten Vorstellungen ab. Oftmals ist die Oberfläche bereits aufgeraut und mit Korrosionsprodukten belegt.

Der Einfluss einer vorkorrodierten Oberfläche auf die Inhibitorschutzwirkung stand bereits im Fokus von mehreren Publikationen. In der Kernaussage stimmen alle Autoren überein, dass die Anwesenheit von Korrosionsprodukten die Effizienz von Inhibitoren reduziert. Als Gründe können dabei mehrere Ursachen angeführt werden. Inhibitormoleküle weisen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften an blanker Stahloberfläche bzw. an Oxiden auf, wobei die Adsorption an blanker Oberfläche deutlich bevorzugt ist. Ein Grund dafür ist, dass in der Regel deutlich geringere elektrochemische Potentiale der blanken Stahloberfläche verglichen mit den edleren oxidischen Korrosionsprodukten vorliegen. Dadurch ist die Triebkraft für eine Adsorption an einer blanken Metallstelle deutlich erhöht. Ein weiterer Grund liegt in der Aufrauung der Oberfläche, was einerseits den zu schützenden Bereich vergrößert, und es für die Moleküle schwieriger macht, die deutlich besser verankerten Wassermoleküle von der Oberfläche zu verdrängen. [64–66]

Abbildung 39 zeigt den negativen Einfluss von Vorkorrosion auf die Schutzwirkung eines Imidazolin-basierenden Inhibitors. Dabei wurden Proben mit unterschiedlicher Vorkorrosionszeit geprüft. Bei gleicher Inhibitorkonzentration reduziert eine 24-stündige Vorkorrosion die Schutzwirkung beinahe vollständig (roter Balken No. 8) während ohne Vorkorrosion die Probe fast vollständig geschützt ist (roter Balken No. 2). Eine Entfernung von vorhandenen Korrosionsprodukten vor einem Inhibitoreinsatz kann jedoch die Wirkung wieder deutlich verbessern (roter Balken No.13). Weitere Versuchsserien dieser Untersuchungen bestätigen, dass der negative Einfluss einer Vorkorrosion durch Erhöhung der Inhibitorkonzentration reduziert werden kann.

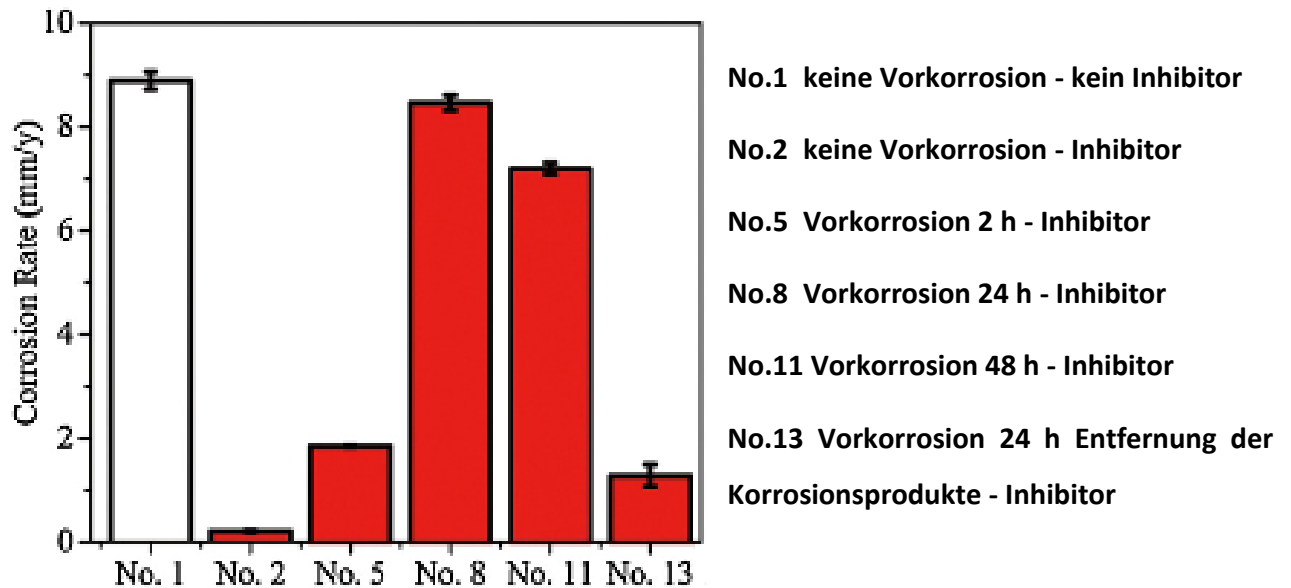


Abbildung 39: Einfluss der Vorkorrosion auf die Korrosionsrate bei Verwendung eines Imidazolin-basierenden Inhibitors [64]

Ähnlich wie das Phänomen der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften zwischen blanker Stahloberfläche und Korrosionsprodukten kann auch, wenn zwar in deutlich kleinerem Rahmen, eine unterschiedliche Mikrostruktur einen Einfluss auf die Adsorption haben [67]. Im speziellen perlitische Strukturen werden aufgrund ihrer Phasenordnung als problematisch erachtet. Größere Ansammlungen von elektrochemisch gesehen edleren Gefügebestandteilen (im Vergleich zur Grundmatrix) können ein selektives Adsorptionsverhalten bewirken. Daraus resultiert eine unvollständige Bedeckung der Oberfläche, was in weiterer Folge zu einem lokalen Korrosionsangriff führen kann. Diese Aussagen können aber nicht verallgemeinert werden, sondern müssen im direkten Bezug mit dem jeweils verwendeten Inhibitor betrachtet werden. Nicht alle Inhibitoren zeigen ein derart ausgeprägtes selektives Adsorptionsverhalten [68]. Es gibt bis jetzt auch nur sehr wenig detaillierte Untersuchungen in diesem Bereich da jede Kombination (Stahlstruktur – Inhibitor) für sich evaluiert werden muss. Besondere Aufmerksamkeit sollte jedoch dieser Problematik bei der Verwendung von Schweißungen gewidmet werden.

## 2.4.7 Feststoffpartikel

Oftmals liegen bei der Öl- und Gasförderung auch feste Begleitstoffe vor. In der Regel handelt es sich dabei um Sand, Ton oder Erdpartikel. Grundsätzlich wird versucht, diese festen Partikel bereits am Beginn der Förderung im Bohrloch selbst durch Filter zu vermeiden. Dies ist jedoch nur bis zu einer minimalen Größe möglich, da sonst die Förderung behindert wäre. Als besonders kritisch werden kleine Sandteilchen ( $\text{SiO}_2$ ) angesehen, da sie aufgrund ihrer hohen Härte und bedingt durch die hohe Geschwindigkeit das Rohrmaterial erosiv schädigen können. Beim Einsatz eines Inhibitors gibt es nun mehrere Punkte zu bedenken. Einerseits muss eine gebildete Inhibitorschicht stabil genug sein, um die erosive Schädigung zu verhindern und andererseits muss man das Adsorptionsverhalten des Inhibitors auf den Sandpartikeln betrachten. Besonders zur Frage der Adsorption von Inhibitoren an Feststoffpartikeln gibt es sehr stark unterschiedliche Meinungen. Eine Adsorption führt zu einer Verringerung der gelösten Inhibitorkonzentration und verschlechtert dadurch deutlich die Schutzwirkung. Deshalb sprechen die meisten Autoren davon, dass eine Adsorption auf den Feststoffpartikeln schlecht ist. Stickstoff- und Schwefel-hältige Inhibitorstrukturen weisen die geringste Neigung zur Adsorption auf Sandpartikel auf. [69, 70]. Andere Veröffentlichungen weisen dagegen gerade wieder auf die unbedingte Notwendigkeit der Adsorption auf den Sandpartikeln hin, da dadurch die Aufprallenergie deutlich reduziert werden kann [71]. Nichtsdestotrotz kommen fast alle Autoren zu dem Ergebnis, dass die Zugabe von Sand in der Regel keine deutliche Verschlechterung der Inhibitorschutzwirkung bewirkt. Abbildung 40 zeigt den Korrosionsabtrag eines Stahlrohrobogens geprüft unter Zugabe von Sand. Auf der linken Seite ist der Abtrag ohne Zugabe eines Inhibitors gezeigt. Die Abtragsrate zeigt eine deutliche Zunahme bei Erhöhung der Menge an Feststoff im Fluid. Dagegen kann bei Zugabe eines Imidazolin-hältigen Inhibitors mit einer Konzentration von 100 ppm die Abtragsrate annähernd konstant gehalten werden (rechte Seite).

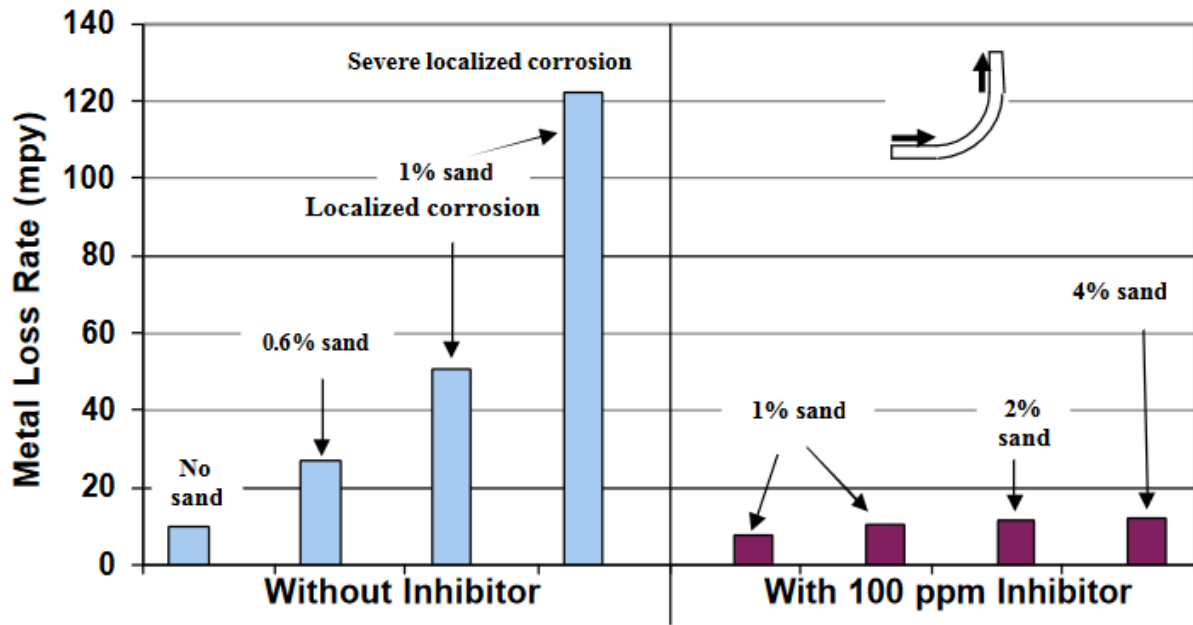


Abbildung 40: Einfluss der Zugabe von Sand auf den Korrosionsabtrag eines Rohrbogens aus Stahl ohne und mit Zugabe eines Imidazolin-enthaltenden Inhibitors [69]

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Werkstoff

Die Auswahl von Werkstoffen für die Anwendung im Bereich der Öl- und Gasförderung erfolgt in der Regel entsprechend der API 5CT Norm [72]. In dieser Norm sind verwendbare Stähle durch Angabe von Grenzwerten einzelner Legierungsgehalte und Mindestgrößen der mechanischen Eigenschaften vorgegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich ein Werkstoff verwendet. Dabei handelt es sich um einen 25CrMo4V Vergütungsstahl (Werkstoffnummer 1.7218), der als Stangenmaterial bezogen wurde. Dieser handelsübliche Stabstahl erfüllt alle Vorgaben der API 5CT Norm und entspricht einer L80-1 Güte. Die Bezeichnung L80-1 steht für eine Mindeststreckgrenze von 80 ksi (550 MPa) und der Zusatz -1 drückt aus, dass es sich um eine Variante mit 1% Cr handelt. Die mechanischen Kennwerte des verwendeten Stahls sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Streckgrenze des verwendeten Stahls liegt dabei deutlich über dem geforderten Mindestwert von 550 MPa. Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung des verwendeten Stahls. Es handelt sich um einen niedriglegierten Kohlenstoffstahl mit einem Prozent Chrom.

Tabelle 1: Mechanische Kennwerte des verwendeten C-Stahls L80-1.

Streckgrenze $R_e$ [MPa]	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Härte [HRC]
730	860	25

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des verwendeten C-Stahls L80-1 [Massen-%].

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo
0,26	0,25	0,68	0,01	0,01	0,02	0,98	0,19

In der handelsüblichen Auslieferungsform liegt diese Stahlqualität im vergüteten Zustand vor. Das Gefüge des verwendeten Stahls ist in der Abbildung 41 wiedergegeben. Die Korngröße kann als fein angesprochen werden.

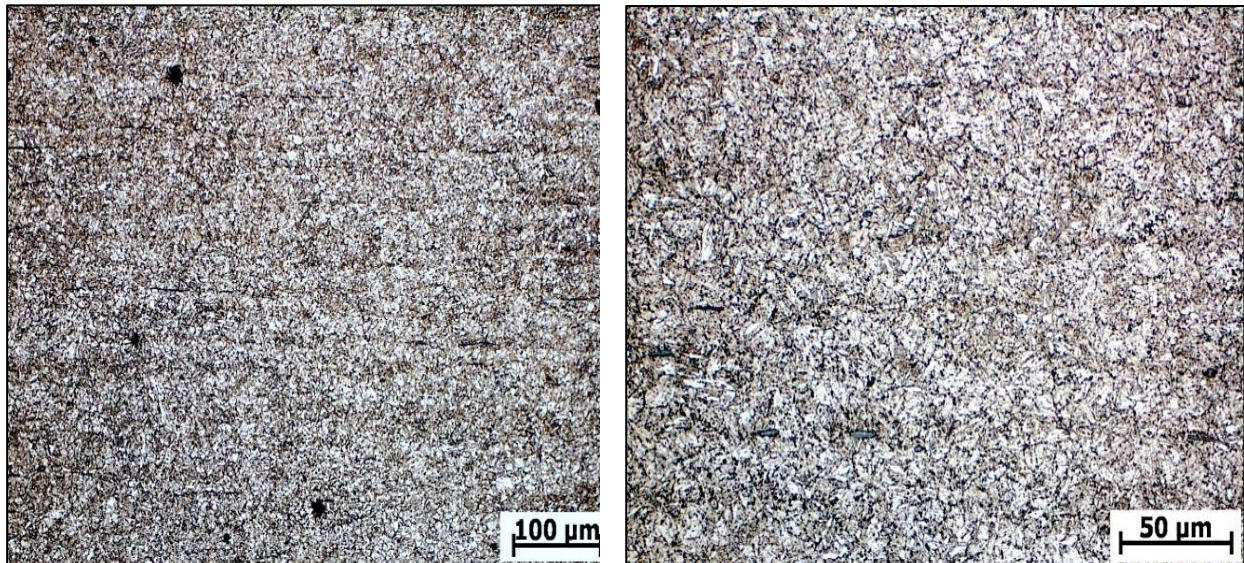


Abbildung 41: Gefüge des untersuchten Stahles L80-1 in unterschiedlichen Vergrößerungen (Nitalätzung)

## 3.2 Inhibitoren

### 3.2.1 Kommerzielle Inhibitoren

Es wurden 9 unterschiedliche kommerziell erhältliche Korrosionsinhibitoren untersucht. Tabelle 3.3 listet die verwendeten Inhibitoren, mit ihren im Datenblatt angeführten Inhaltsstoffen, auf. Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Informationen über die Zusammensetzung der einzelnen Inhibitoren nur sehr unpräzise und die Auflistung der Inhaltsstoffe erhebt auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Bei den meisten aufgelisteten Inhibitoren ergibt eine Addition der angegebenen Komponenten nur in den wenigstens Fällen eine vollständige Zusammensetzung. In den Datenblättern werden die fehlenden Substanzen in der Regel unter der Bezeichnung „Trade Secret“ vermerkt. Dies erschwert bei der Auswertung der nachfolgenden Untersuchungen das Verständnis der Schutzwirkung einzelner Inhibitorbestandteile deutlich und macht einen Vergleich unterschiedlicher Inhibitorstrukturen nur bedingt möglich. So können in der Regel nur die Schutzraten der fertigen Inhibitorlösungen zueinander bewertet und nur teilweise Rückschlüsse auf die Wirkung einzelner Komponenten getroffen werden.

Mithilfe der Auswertung von fachspezifischer Literatur und einer teilweise durchgeführten chemischen Analysen können einzelne angegebene Inhaltsstoffe bestimmten Gruppen zugeordnet werden (Lösungsmittel, Wirkkomponente). Diese Einteilung wurde

in den Tabellen 3a und 3b farblich gekennzeichnet. Bestandteile, die als Lösungsmittel fungieren, sind rot geschrieben und mögliche Wirksubstanzen blau. Bei den nicht farblich hervorgehobenen Inhaltsstoffen ist entweder keine klare Zuordnung möglich oder die Funktion der Komponente unklar.

Tabelle 3a: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Inhibitoren, entnommen aus den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern. Farbliche Zuordnung der Inhaltsstoffe zu der Gruppe Lösungsmittel (rot) oder Wirkkomponente (blau)

Inhibitorbezeichnung	Inhaltsstoffe	Anteil [%]
CK929	2-(2-Ethoxyethoxy) Ethanol	10-30
	2-Butoxyethanol	10-30
	Alkylamine	1-10
	Alkylierte Alkylamine	1-10
	Ethandiol	30-60
	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1-10
CK352	Solvent naphtha (Lösungsbenzol)	30-60
	Phosphatester, neutralisiert mit Imidazolinen	30-60
	Naphtalin	<1
CK337	Solvent naphtha (Lösungsbenzol)	30-60
	ethoxyliertes, phosphatiertes Cocoaminsalz	30-60
	Naphtalin	<1
Nalco	2-Butoxyethanol	5-10
	Thioglykolsäure	5-10
	Diethylentriamin	10-30
	Benzyl-Dimethyl-Ammoniumchloride	1-5
	Trimethylbenzen	0,1-1
Chimec	2-Butoxyethanol	20-30
RN518	Ethandiol	10-30
	Phosphatester, neutralisiert mit Imidazolinen	10-30
	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1-10
	Imidazolinazetat	1-10
	Amine ethoxyliert	<1
	Alkylamintensid, Acetatsalz	<1

Tabelle 3b: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Inhibitoren, entnommen aus den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern. Farbliche Zuordnung der Inhaltsstoffe zu der Gruppe Lösungsmittel (rot) oder Wirkkomponente (blau)

Inhibitorbezeichnung	Inhaltsstoffe	Anteil [%]
CRW9220	Methanol	30-60
	Isopropanol	10-30
	Salz von Fettsäuren (Polyamin)	10-30
	Schwefelkomponente	5-10
	Polycarbonsäure	5-10
KI3205	Imidazolin	10-30
	Essigsäure	5-10
	Thioglykolsäure	1-5
	Hexamethyldiamin	<1
	Ethandiol	<20
CK990-G	Ethandiol	10-30
	Phosphatester, neutralisiert mit Imidazolin	1-10
	Quaternäre Ammoniumchloride	1-10
	Imidazolinazetat	1-10
	2-Mercaptoethanol	1-10
	Methanol	<1
2-Butoxyethanol	<1	

### 3.2.2 Versuchsinhibitoren

Zusätzlich zu den kommerziell erworbenen Inhibitoren wurden vereinfachte Inhibitorlösungen selbst hergestellt um den Einfluss einzelner Komponenten zu vergleichen. Ausgehend von den teilweise bekannten Zusammensetzungen der gekauften Inhibitoren, wurden einige als Wirksubstanzen vermutete Komponenten ausgewählt. Diese Stoffe wurden als 10%-ige Lösung (dem ungefähren Anteil in den kommerziellen Inhibitoren entsprechend) in Ethanol (verwendet als Lösungsmittel) hergestellt. Nicht bei allen Lösungen konnten 10% Wirksubstanz vollständig gelöst werden.

Ziel war es, den Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge und die Wirkung polarer Kopfgruppen zu simulieren. Als Kopfgruppen wurden primäre und tertiäre Amine und Imidazolin verwendet. Die Kettenlänge sollte dabei bei jeder Kopfgruppe zwischen 6, 8 und 12 C-



Atomen variiert werden. Bedingt durch die beschränkte Verfügbarkeit an Reinstoffen konnten nicht alle gewünschten Lösungen hergestellt werden. So war Imidazolin als Reinstoff nur mit einer sehr kurzen Kette von 4 C-Atomen verfügbar. Tabelle 4 zeigt die hergestellten Lösungen.

Tabelle 4: Übersicht der hergestellten Versuchsinhibitorlösungen.

polare Kopfgruppe	Länge der Kohlenstoffkette
primäres Amin	6 C-Atome
primäres Amin	8 C-Atome
primäres Amin	12 C-Atome
tertiäres Amin	6 C-Atome
tertiäres Amin	8 C-Atome
tertiäres Amin	12 C-Atome
Imidazolin	4 C-Atome

### 3.3 Flow Loop Versuchsanlage

Als Hauptprüfanlage zur Bewertung der Inhibitoreffizienz wurde eine Flow Loop Anlage verwendet. Diese realitätsnahe Prüfmethode wurde im Rahmen einer früheren Dissertation am Lehrstuhl aufgebaut. Der prinzipielle Aufbau der Flow Loop Versuchsanlage ist in Abbildung 42 schematisch dargestellt. Das Grundprinzip dieser Anlage beruht auf einem kontinuierlichen Gaskreislauf durch ein Rohrleitungssystem, bei dem Teile des Rohrsystems als Versuchsstrecke dienen. Als korrosives Medium dient CO<sub>2</sub> gespültes Wasser, dass in den Gaskreislauf gepumpt wird. Der zu prüfende Inhibitor, wird über eine eigene Dosierpumpe in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben. Die Auswertung der Inhibitorwirkung erfolgt durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der eingesetzten Rohrproben und die daraus berechneten Abtragsraten. Dabei werden Versuche mit und ohne Inhibitorzugabe verglichen. Daraus kann im Anschluss eine Schutzrate bzw. die Inhibitoreffizienz berechnet werden.

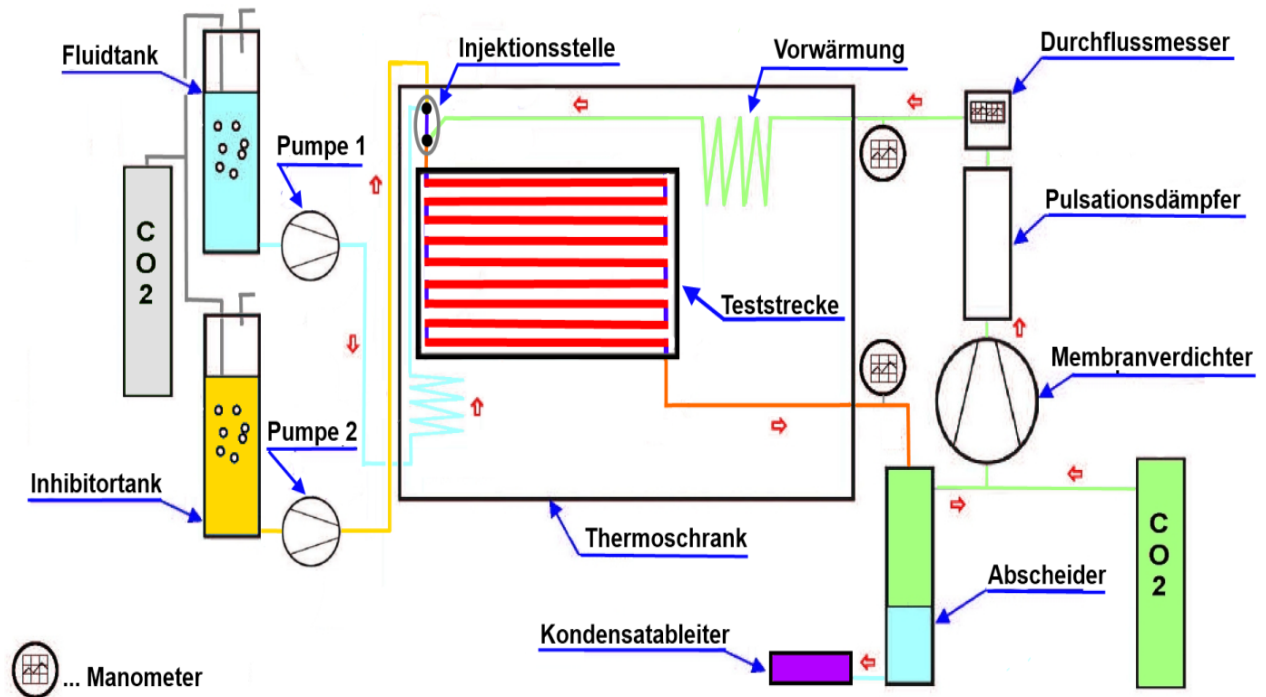


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Flow Loop Versuchsanlage



Abbildung 43: Bilder der Flow Loop Versuchsanlage (links: Flüssigkeitsbehälter und Prüfkammer, rechts: Gasmotor und Ölkühlung)

Als Versuchsproben dienen einzelne Rohrabschnitte, die zu Rohrsträngen verschraubt werden. Jeder Strang unterteilt sich in 3 Abschnitte, wobei Abschnitt A nicht ausgewertet wird und nur zum vollständigen Ausbilden der Strömung dient. Die Abschnitte B und C werden gravimetrisch ausgewertet und dienen als Versuchsproben. Abbildung 44 zeigt den Aufbau eines kompletten Rohrstranges.

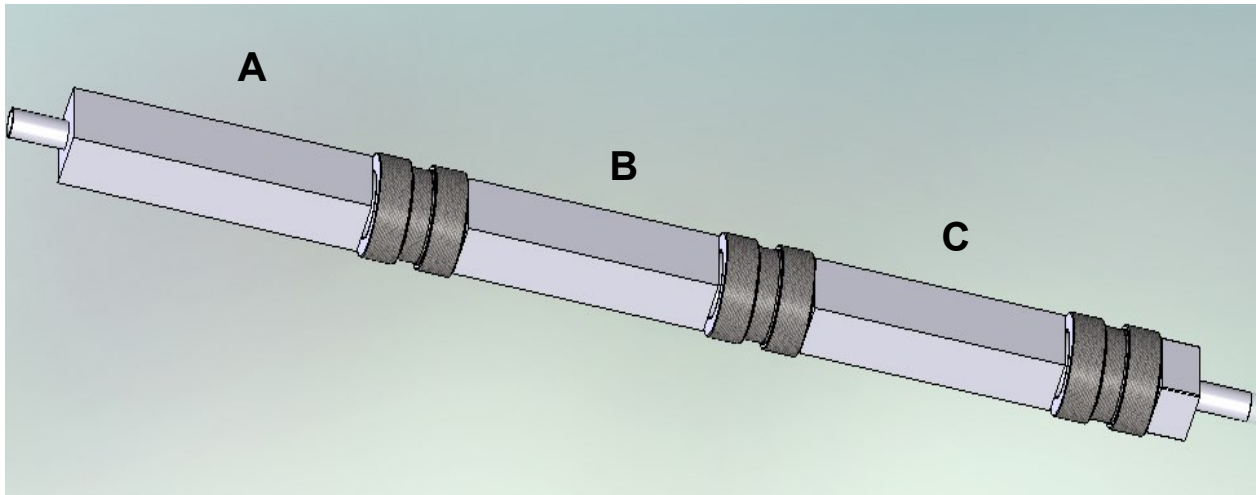


Abbildung 44: Verschaubter Rohrstrang, zusammengesetzt aus drei Rohrabschnitten (A, B, C)

Es können Rohre mit unterschiedlichen Innendurchmessern eingebaut werden, was eine Untersuchung von unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten in einem Versuchsdurchlauf ermöglicht. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Durchmesser und die dazu korrespondierenden Geschwindigkeiten. Die zugehörigen Strömungsausbildungen wurden mittels Plexiglasrohren gleichen Durchmessers ermittelt und dokumentiert.

Tabelle 5: Strömungsgeschwindigkeiten und Art der Strömung innerhalb der Rohrproben in Abhängigkeit des Rohrinneendurchmessers

Rohrinneendurchmesser	20 mm	15 mm	10 mm
Gasgeschwindigkeit [m/s]	9	15	35
Fluidgeschwindigkeit [m/s]	3	5	12
Strömungsschaubild	„wavy“	„wavy“	„annular“

Da die gravimetrische Auswertung der Rohrabschnitte keinen Aufschluss über die Art des Angriffs liefert, wurden zusätzlich Korrosionscoupons in den Fluidkreislauf eingebaut. Dies erfolgte mit dem in Abbildung 45 dargestellten Couponhalter. Rechts in Abbildung 45 ist ein Korrosionscoupon abgebildet. Aufgrund der Größe der eingesetzten Coupons war eine Montage nur in den Rohren mit dem größten Innendurchmesser, respektive der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit möglich.

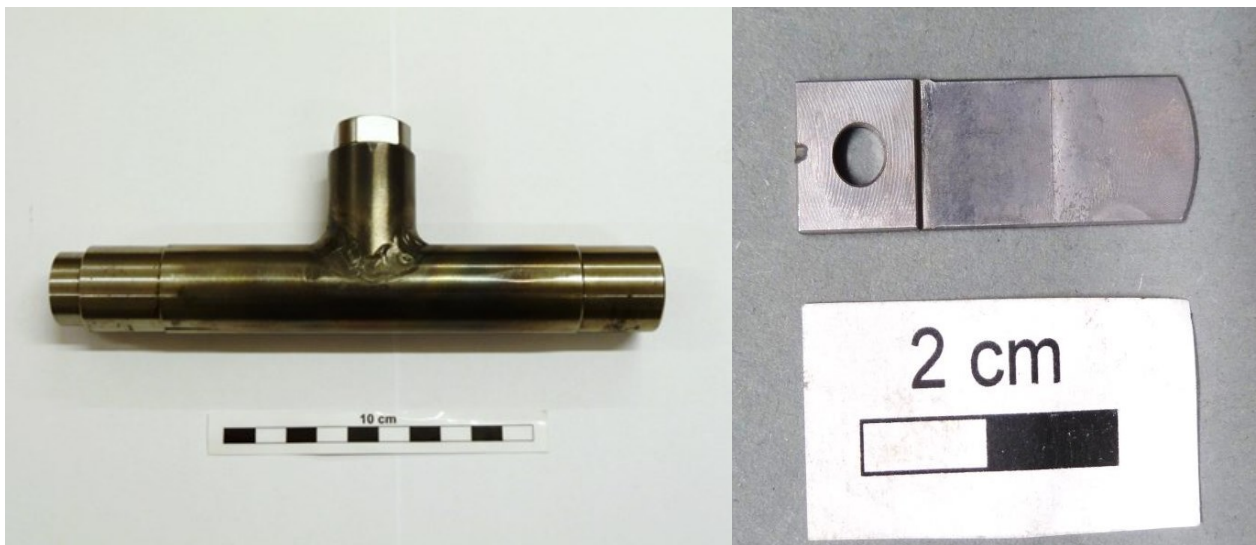


Abbildung 45: Couponhalter (links) und Korrosionscoupon (rechts)

Die Position der Coupons im Rohr ist in Abbildung 46 schematisch dargestellt. Der Coupon taucht teilweise in die wässrige Phase (angedeutet in der Abbildung) der Rohrströmung ein. Die Verwendung des Coupons liefert zusätzliche Informationen über die Art des Angriffs, da die flachen Coupons mittels 3D-Oberflächenmikroskopie ausgewertet wurden.

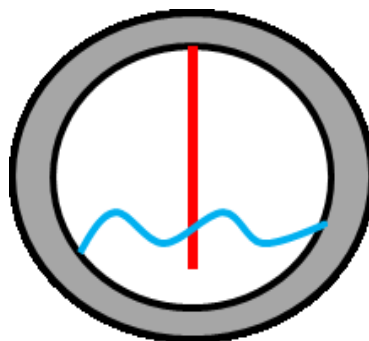


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Position des Coupons (rot) im Rohr mit zusätzlicher Markierung der Wasserlinie (blau)

Am Ende der Prüfstrecke wurde eine Flüssigkeitsentnahmestelle installiert. Diese dient dazu Flüssigkeitsproben für eine später durchgeführte Restinhibitorbestimmung zu entnehmen. Abbildung 47 zeigt die hinzugefügte Entnahmestelle.



Abbildung 47: Flüssigkeitsentnahmestelle

Die Versuchsbedingungen wurden entsprechend den Resultaten der Dissertation Vogl gewählt. [73] Zusätzlich wurde bei einigen durchgeführten Versuchen Salz in Form von NaCl zugegeben. Tabelle 6 listet die Versuchsbedingungen auf.

Tabelle 6: Versuchsbedingungen der Flow Loop Anlage

Parameter	Bedingung
Gas-Flüssigkeitsverhältnis [-]	~ 20 000
Gasströmung [Nm <sup>3</sup> /h]	10
Fluidströmung [l/h]	10
Rohrinnendurchmesser [mm]	10; 15; 20
Druck [bar]	15
Salzgehalt [%]	0; 0,6; 3, 15
Temperatur [°C]	80
Zeit [h]	72

Die nachfolgende Anleitung beschreibt die Vorgehensweise bei der Durchführung der Flow Loop Versuche.

### **1) Vorbereitung Versuchsanlage**

Vor Beginn des Versuches müssen die beiden Flüssigkeitstanks mit deionisiertem Wasser befüllt werden. Dabei ist im Speziellen auf die Leitfähigkeit des Wassers zu achten. Ist diese zu hoch, verringert sich die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  im Wasser und die Aggressivität der Prüflösung sinkt. Je nach gewünschter Versuchsführung wird an dieser Stelle NaCl dem Wasser zugegeben. Danach erfolgt eine 24-stündige Spülung mit  $\text{CO}_2$  um den gewünschten pH-Wert von zirka 3,8 einzustellen. Weiters muss auch der Inhibitortank befüllt und begast werden.

### **2) Einbau der Probenstränge**

Beim Einbau der Rohrstränge ist besonders darauf zu achten, dass die Kontaktstellen der Rohrelemente mit Laborfett eingestrichen werden um eine vollständige Abdichtung zu gewährleisten. Erst dann erfolgt die feste Verschraubung der Rohrsegmente.

### **3) Dichtheitsprüfung**

Nach erfolgtem Einbauen der Rohrstränge wird das System langsam mit dem Maximaldruck von 15 bar beaufschlagt. Dabei ist ein stetiges Kontrollieren aller Verbindungsstellen auf Dichtheit erforderlich. Nach Erreichen der 15 bar muss das System in der Lage sein ohne weitere Gaszufuhr den Druck für mindestens 15 min konstant zu halten. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann die Anlage als dicht erachtet werden und der Versuch kann gestartet werden.

### **4) Inbetriebnahme Gaskreislauf**

Beim Einschalten des Membranverdichters (Gasmotor) müssen im Schalt-schrank die Sicherungen in der folgenden Reihenfolge betätigt werden:

- FI-Schalter
- Kühlung
- Gasmotor

Danach wird am Bedienpanel des Membranverdichters der Startknopf gedrückt und mithilfe des Potentiometers die Leistung des Gasmotors auf 90 % hochgefahren.

### **5) Inbetriebnahme Fluidströmung**

Zuerst muss die Zufuhr aus den Flüssigkeitstanks durch Öffnen der Absperrventile ermöglicht werden, um in weiterer Folge die Dosierpumpen einschalten zu können. Dabei ist darauf zu achten, dass die Zuleitungen entlüftet wurden, da sonst Probleme bei den Dosierpumpen auftreten können. Danach werden die Pumpen bei noch geschlossenen Hauptventilen (Sperrventile zum Gaskreislauf) auf Überdruck gefahren und gestoppt. Anschließend werden die Kondensatabscheider der Anlage durch ein kurzes Betätigen auf ihre Funktionsfähigkeit geprüft.

### **6) Versuchsstart**

Zuerst wird der Thermoschrank eingeschaltet, welcher für die notwendige Temperierung während der Versuchsdauer sorgt. Danach werden die beiden Dosierpumpen aktiviert und die Hauptventile zur Prüfstrecke geöffnet. Nach kurzer Zeit wird durch Betätigen eines Kondensatabscheiders überprüft, ob die Flüssigkeiten durch die Anlage gepumpt werden. Dieser Zeitpunkt wird als Versuchsbeginn festgehalten.

### **7) Flüssigkeitsnachfüllung**

Nach 24 h Versuchslaufzeit muss die Flüssigkeitszufuhr auf den zweiten Vorrats-tank umgeschaltet werden. Danach wird der erste Tank wieder befüllt und 24 h begast. Durch diesen Ablauf ist eine kontinuierliche Flüssigkeitszufuhr möglich.

### **8) Abschalten der Anlage**

Beim Abschalten nach Versuche erfolgt zuerst die Abschaltung der beiden Dosierpumpen um ein Trockenlaufen der Anlage zu ermöglichen. Nach zirka 15 Minuten Nachlaufzeit wird der Gasmotor langsam heruntergefahren. Danach kann der Systemdruck über die Kondensatabscheider abgelassen werden. Anschließend können die Prüfsegmente ausgebaut werden und müssen möglichst schnell mit Ethanol gereinigt werden.

## 9) Reinigung der Anlage

Nach einem Versuchsdurchlauf ist es unbedingt erforderlich die Anlage zu reinigen. Dazu wird ein Flüssigkeitstank mit einer Lösung aus Isopropanol gefüllt und die Anlage im Betriebsmodus damit durchspült. Die eigentliche Prüfstrecke wird dabei durch einen Schlauch ersetzt.

## 10) Kontrollversuch

Nach dem durchgeführten Reinigungsdurchlauf wird speziell bei einem Wechsel der Inhibitorsubstanz ein Kontrollversuch durchgeführt. Dieser Versuch wird ohne Inhibitor dosierung durchgeführt und soll bestätigen, dass kein Inhibitorrest mehr in der Anlage vorhanden ist und die Abtragsraten wieder jenen ohne Inhibitor entsprechen. Danach kann ein neuer Versuch gestartet werden.

Wie bereits vorher erwähnt, erfolgt die Auswertung der Rohrproben gravimetrisch. Hierfür ist eine Wägung vor und nach dem Versuch nötig. Nach Versuchsende werden die Proben gebeizt (Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung der Beizlösung), um die entstandenen Korrosionsprodukte zu entfernen. Erst danach erfolgt die Wägung. Entsprechend der nachfolgenden Formeln 6 und 7 wird dann unter Einbeziehung der Oberfläche und der Versuchsdauer eine jährliche Abtragsrate in mm/a bestimmt. Die in Formel 6 dargestellte Beziehung ist für Eisenwerkstoffe näherungsweise gültig.

$$Abtragsrate \left[ \frac{g}{m^2 h} \right] = \frac{(Gewicht_{Start} - Gewicht_{nach\ Beizung}) [g]}{Probenoberfläche [m^2] * Versuchsdauer [h]} \quad (6)$$

$$1 \left[ \frac{g}{m^2 h} \right] \hat{=} 1 \left[ \frac{mm}{a} \right] \quad (7)$$

Tabelle 7: Zusammensetzung der verwendeten Beizlösung

Bestandteil	Anteil [ml]
HCl 37 %	330
H <sub>2</sub> O	665
Dr. Vogels Sparbeize	5



Als Oberfläche wurde stets nur der wirklich korrodierte Bereich (Kontaktfläche des Rohres mit der Flüssigphase) berücksichtigt. Die Kontaktflächen wurden für alle 3 Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt. Abbildung 48 zeigt die Kontaktflächen abhängig von der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit.

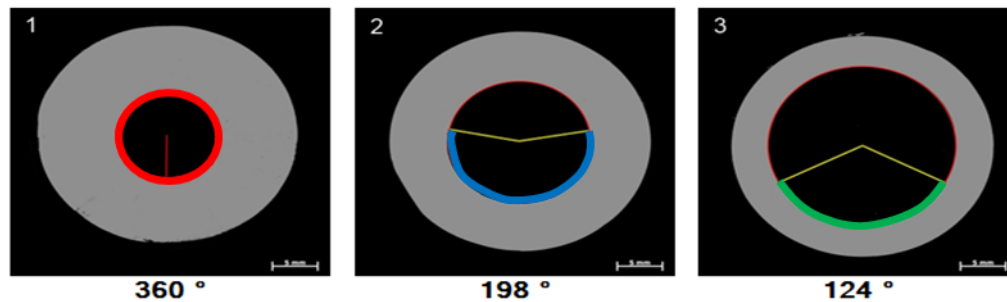


Abbildung 48: Strömungsabhängige Kontaktfläche zwischen wässriger Phase und Rohrinnefläche abhängig vom Rohrdurchmesser

Die Auswertung der Coupons erfolgte sowohl gravimetrisch als auch mithilfe von 3D-Oberflächenmikroskopie. Es wurde ein 3D-Oberflächenanalysegerät Infinite-focus IFM G4 (Abbildung 49) des Herstellers Alicona Imaging GmbH verwendet. Es handelt sich dabei um ein Lichtmikroskop, das mittels Fokusvariation ein 3D-Bild der Oberfläche aufnimmt. Dabei verwendet das Gerät ein Objektiv mit einer stark begrenzten Tiefenschärfe, wo jeweils nur Bereiche gleichen Abstands vom Objektiv scharf dargestellt werden. Durch Variation des Abstands zwischen der zu scannenden Oberfläche und dem Objektiv werden so alle Bereiche scharf dargestellt. Als Ergebnis erhält man ein Reliefbild der Oberfläche. Das Höhenprofil kann durch Falschfarben dargestellt werden, wie in Abbildung 49 gezeigt. Durch die Oberflächenmikroskopie ist es möglich, Information über die Form des korrosiven Angriffs zu erhalten. Abbildung 49 zeigt das Mikroskop und einen in Falschfarben dargestellten Korrosionscoupon.

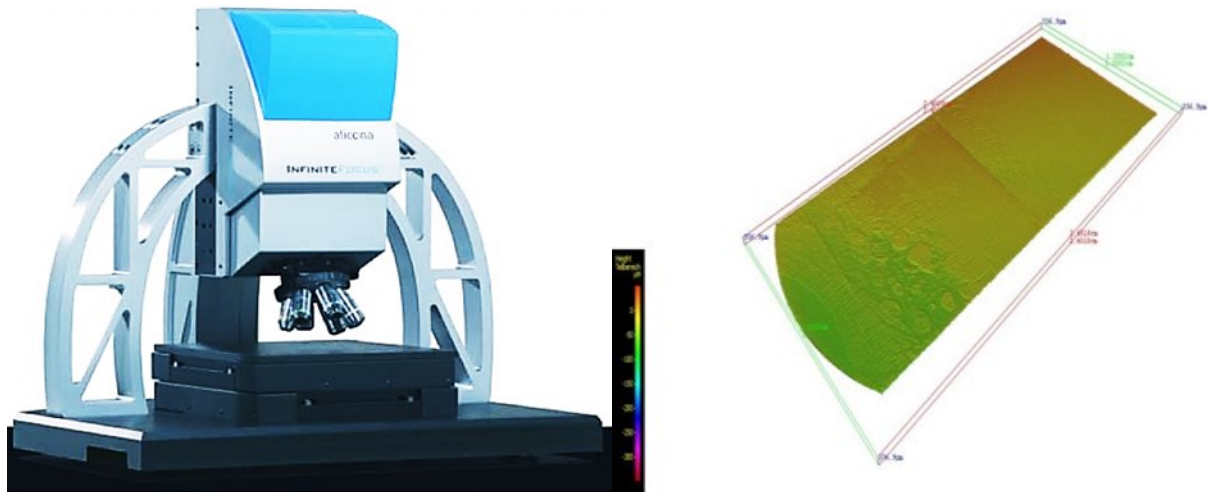


Abbildung 49: 3D-Oberflächenmikroskop der Firma Alicona (links) und ausgewerteter Korrosionscoupon in Falschfarbendarstellung (rechts)

### 3.4 Jet Impingement Versuchsanlage

Als ergänzende Versuchsmethode wurde eine ebenfalls am Institut vorhandene Jet Impingement Anlage verwendet. In Abbildung 50 ist die Anlage schematisch dargestellt. Abbildung 51 zeigt zwei Detailaufnahmen der Prüfzelle. Prinzipiell handelt es sich auch bei dieser Versuchsanlage um einen Prüfstand mit Gaskreislauf. Der Unterschied zum Flow Loop System liegt im Bereich der Prüfzone. Anders als bei der Rohrprüfanlage wird hier der Gas-Flüssigkeitsstrom nicht durch Rohre geleitet, sondern mittels einer Düse auf ein als Probe dienendes Metallplättchen gelenkt. Der Auftreffwinkel kann dabei variiert werden. Der Korrosionsangriff des Plättchens wird sowohl gravimetrisch als auch topographisch untersucht. Grundsätzlich werden solche Anlagen zur Untersuchung von erosivem Materialangriff verwendet und sind daher für die Bewertung einer Inhibitorschutzrate in Rohrleitungen als realitätsfremder anzusehen. Dennoch kann mit dieser Anlage eine Reihung von Inhibitoren vorgenommen werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit Sandpartikel in den Gas-Flüssigkeitsstrom einzubringen und somit den Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Inhibitorschutzrate zu untersuchen.

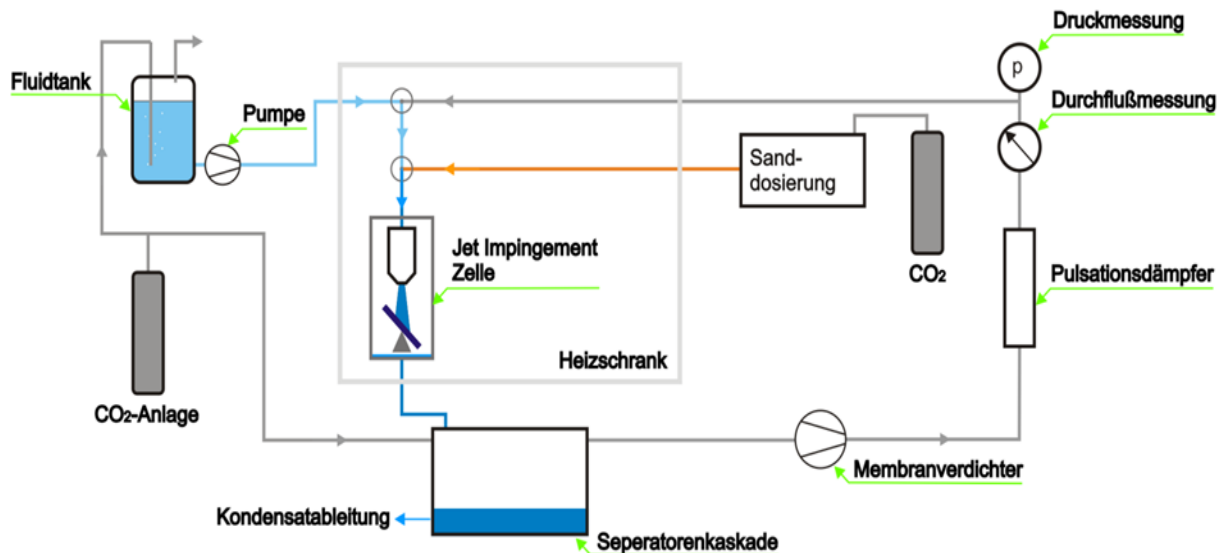


Abbildung 50: Schematischer Aufbau der Jet Impingement Anlage

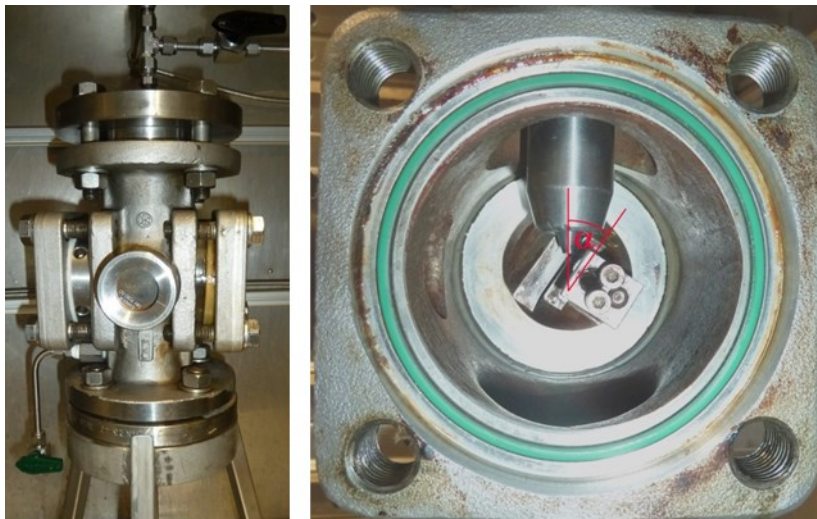


Abbildung 51: Aussenansicht der Jet Impingement Zelle und Blick in die Zelle mit Düse und Probe

Wie, in der Abbildung oberhalb erkennbar, werden kleine Metallplättchen als Proben verwendet. Die Probengeometrie ist in Abbildung 52 skizziert. Um die Auswertbarkeit der Proben zu verbessern werden die Proben vor dem Einbau mechanisch geschliffen und poliert. Danach wird an der Oberfläche ein schmaler Lackstreifen entlang einer Kante, der später als Referenzfläche dient, aufgebracht.

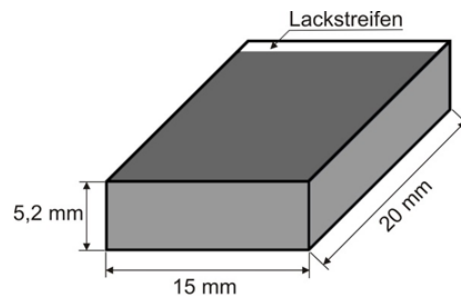


Abbildung 52: Probengeometrie der Jet Impingement Proben

Der grundlegende Aufbau der Sanddosierung ist in Abbildung 53 als Prinzipschaltbild dargestellt. Das Funktionsprinzip beruht auf vier pneumatisch, gesteuerten Kugelventilen und ermöglicht eine Zuführung von Feststoffpartikeln in das Kreislaufsystem. Diese aufwendige Bauweise ist nötig, da die Partikel gegen den vorherrschenden Systemdruck von 15 bar  $\text{CO}_2$  eingebracht werden müssen. Die Betriebsweise ist quasikontinuierlich mit einem minimalen Dosierintervall von 20 sec. Die Menge an zudosiertem Feststoff kann durch die Auswahl des Zählrades geändert werden. Als Feststoff wurde in allen Versuchen Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) mit einer durchschnittlichen Körnung von  $150 \mu\text{m}$  verwendet.

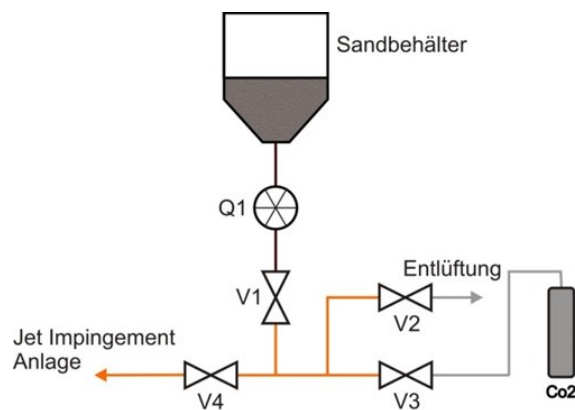


Abbildung 53: Schaltbild der Sanddosieranlage, Q1 bezeichnet das Zählrad, V1 bis V4 bezeichnet die einzelnen Kugelventile

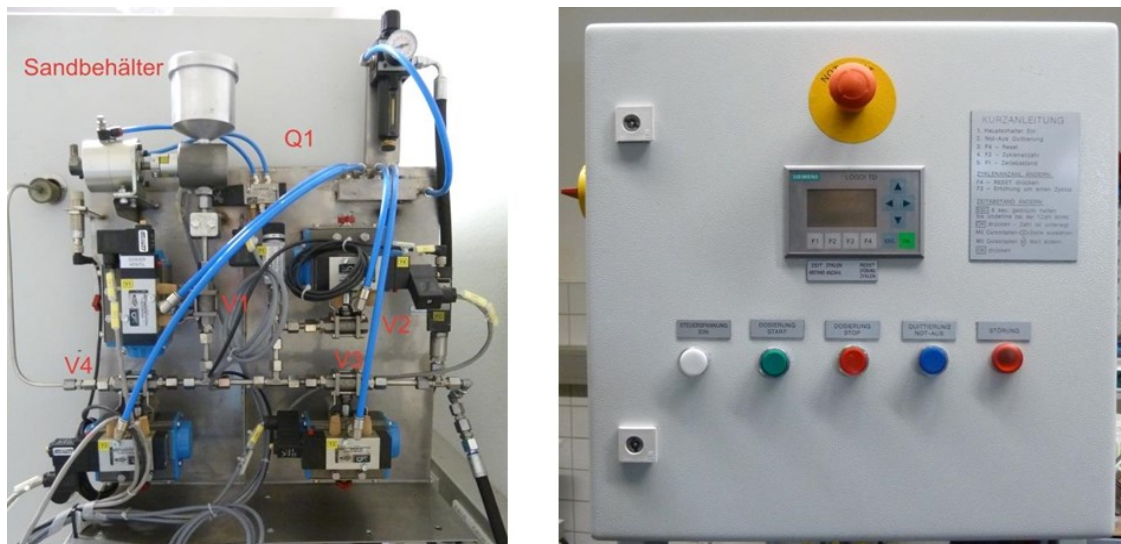


Abbildung 54: Sanddosieranlage und Steuereinheit

Die verwendeten Versuchsbedingungen der Jet Impingement Prüfanlage wurden ähnlich zu jenen der Flow Loop Anlage gewählt, um unter vergleichbaren Bedingungen zu prüfen. In Tabelle 8 sind die Versuchsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 8: Versuchsbedingungen der Jet Impingement Anlage

Parameter	Bedingung
Gas-Flüssigkeitsverhältnis [-]	20 000
Gasströmung [Nm <sup>3</sup> /h]	0,25
Fluidströmung [l/h]	0,2
Auftreffgeschwindigkeit [m/s]	30
Auftreffwinkel [°]	30
Druck [bar]	15
Temperatur [°C]	80
Sand SiO <sub>2</sub> [g/l]	0, 10
Zeit [h]	72

Die nachfolgende Anleitung beschreibt die Vorgehensweise bei der Durchführung der Jet Impingement Versuche:

## 1) Vorbereitung Versuchsanlage

Vor Beginn des Versuches muss der Flüssigkeitstank mit deionisiertem Wasser befüllt werden. Da diese Anlage über keinen separaten Inhibitor tank verfügt, muss der Inhibitor in ausgewählter Konzentration in den Flüssigkeitstank zugegeben werden. Danach erfolgt eine 24-stündige Spülung mit CO<sub>2</sub> um den gewünschten pH-Wert von zirka 3,8 einzustellen.

## 2) Einbau des Probenplättchens und der Düse

Der zweite Schritt ist der Einbau des Probenplättchens und der Düse in die Erosionszelle. Nach der erfolgten Montage wird der Probenhalter entsprechend dem gewünschten Prüfwinkel ausgerichtet.

## 3) Dichtheitsprüfung

Nach erfolgtem Einbauen der Probe wird die verschlossene Zelle langsam mit dem Prüfdruck von 15 bar beaufschlagt. Dabei ist ein stetiges Kontrollieren auf Dichtheit erforderlich. Nach Erreichen des Systemdruckes von 15 bar darf ohne weitere Gaszufuhr kein Abfall des Druckes für mindestens 15 min stattfinden. Bleibt der Druck konstant ist die Anlage als dicht zu erachten und der Versuch kann durchgeführt werden.

## 4) Inbetriebnahme Gasstrom

Nach der erfolgten Dichtheitsprüfung kann die Anlage in Betrieb genommen werden. Beim Einschalten müssen im Schaltschrank die Sicherungen in der folgenden Reihenfolge betätigt werden:

- FI-Schalter
- Kühlung
- Schutzschalter Gasmotor
- Startschalter Gasmotor

Danach wird die Leistung des Gasmotors durch Drehen des Stellrades hochgefahren.

## 5) Inbetriebnahme Fluidströmung

Zuerst muss die Zufuhr aus dem Flüssigkeitstank durch Öffnen des Absperrventiles ermöglicht werden, um in weiterer Folge die Dosierpumpe einschalten zu können. Dabei ist darauf zu achten, dass die Zuleitung entlüftet wurde, da sonst

Probleme bei der Dosierpumpe auftreten können. Danach wird die Pumpe bei noch geschlossenen Hauptventilen auf Überdruck gefahren und gestoppt. Anschließend werden die Kondensatabscheider der Anlage durch ein kurzes Betätigen auf ihre Funktionstüchtigkeit geprüft.

## **6) Versuchsstart**

Zu Beginn des Versuches wird zuerst der Thermoschrank eingeschaltet um die notwendige Temperierung während des Versuchs zu gewährleisten. Danach wird die Dosierpumpe aktiviert und die Hauptventile zur Prüfstrecke geöffnet. Nach kurzer Zeit wird durch Betätigen eines Kondensatabscheidungers überprüft, ob der Flüssigkeitsstrom durch die Anlage funktioniert. Dieser Zeitpunkt wird als Versuchsstart festgehalten. Wenn Versuche unter Zugabe von Feststoffpartikel durchgeführt werden, muss an dieser Stelle noch die Sanddosieranlage in Betrieb genommen werden und ins System eingekoppelt werden.

## **7) Abschalten der Anlage**

Beim Abschalten nach Versuchsende erfolgt zuerst die Abschaltung der Dosierpumpe um ein Trockenlaufen der Anlage zu ermöglichen. Nach zirka 15 Minuten Nachlaufzeit wird der Gasmotor langsam heruntergefahren. Danach kann der Systemdruck über die Kondensatabscheider abgelassen werden. Anschließend wird die Prüfwelle geöffnet und die Probe entnommen und umgehend mit Ethanol gereinigt.

## **8) Reinigung der Anlage**

Nach einem Versuchsdurchlauf ist es unbedingt erforderlich die Anlage zu reinigen. Dazu wird der Flüssigkeitstank mit einer Lösung aus Isopropanol gefüllt und die Anlage im Betriebsmodus damit durchspült.

## **9) Kontrollversuch**

Ein ständig, durchzuführender Kontrollversuch ist bei dieser Anlage aufgrund der kleineren Bauform nicht unbedingt erforderlich.

Die Auswertung der Probenplättchen erfolgt wie bei den Flow Loop Experimenten gravimetrisch und auch mittels 3D-Oberflächenmikroskopie. Für die gravimetrische

Beurteilung werden die Proben vor und nach Versuchsende gewogen und entsprechend der vorherangeführten Formeln 6 und 7 eine Abtragsrate berechnet. Bei der topographischen Untersuchung mittels 3D-Oberflächenmikroskopie wurde bei den geprüften Plättchen die Stelle des tiefsten Angriffs bestimmt. Entsprechend der nachstehenden Formel 8 kann daraus ebenfalls ein jährlicher Abtrag berechnet werden.

$$\text{Abtragsrate} \left[ \frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] = \frac{\text{max.Abtragstiefe Versuchsende} [\text{mm}]}{\text{Versuchsdauer} [\text{h}]} * 8760 \left[ \frac{\text{h}}{\text{a}} \right] \quad (8)$$

In der Abbildung 55 und 56 ist die 3D-mikroskopische Auswertung der Probenplättchen anhand einer Versuchsprobe demonstriert.

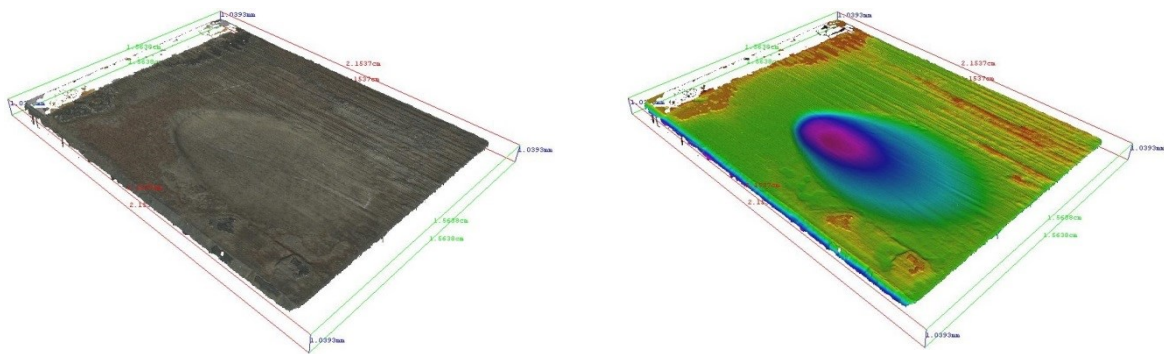


Abbildung 55: 3D-mikroskopische Oberflächenabbildung einer Probe in Real- und Falschfarben

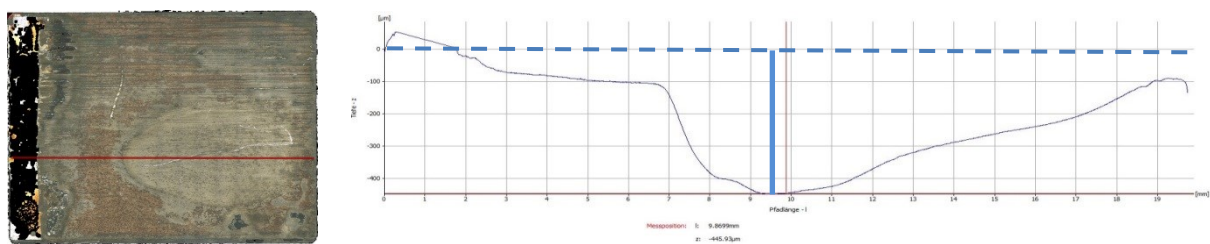


Abbildung 56: 3D-mikroskopische Bestimmung der tiefsten Angriffsstelle aus einem Höhenprofilverlauf, die senkrechte blaue Linien markiert die Position der tiefsten Stelle und repräsentiert gleichzeitig den Abtrag.



### 3.5 Elektrochemische Untersuchungen

Als Ergänzung zu den Prüfmethode mit mechanischer (strömungsbedingter) Belastung (Flow Loop und Jet Impingement) wurden elektrochemische Versuche unter statischen Bedingungen durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es eine schnelle und effiziente Prüfmethode zur Vorselektion der Inhibitoren zu finden. Diese vergleichsweise einfachen Versuche ermöglichen eine erste Bewertung der Inhibitoreffizienz. Alle Versuche wurden in der in Abbildung 57 dargestellten elektrochemischen Zelle durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden möglichst analog zu den strömungsbeeinflussten Versuchen gewählt. Entsprechend den Einschränkungen einer Glaszelle und der Versuchsanordnung konnte nur mit 1 bar CO<sub>2</sub> und ohne Strömung getestet werden. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

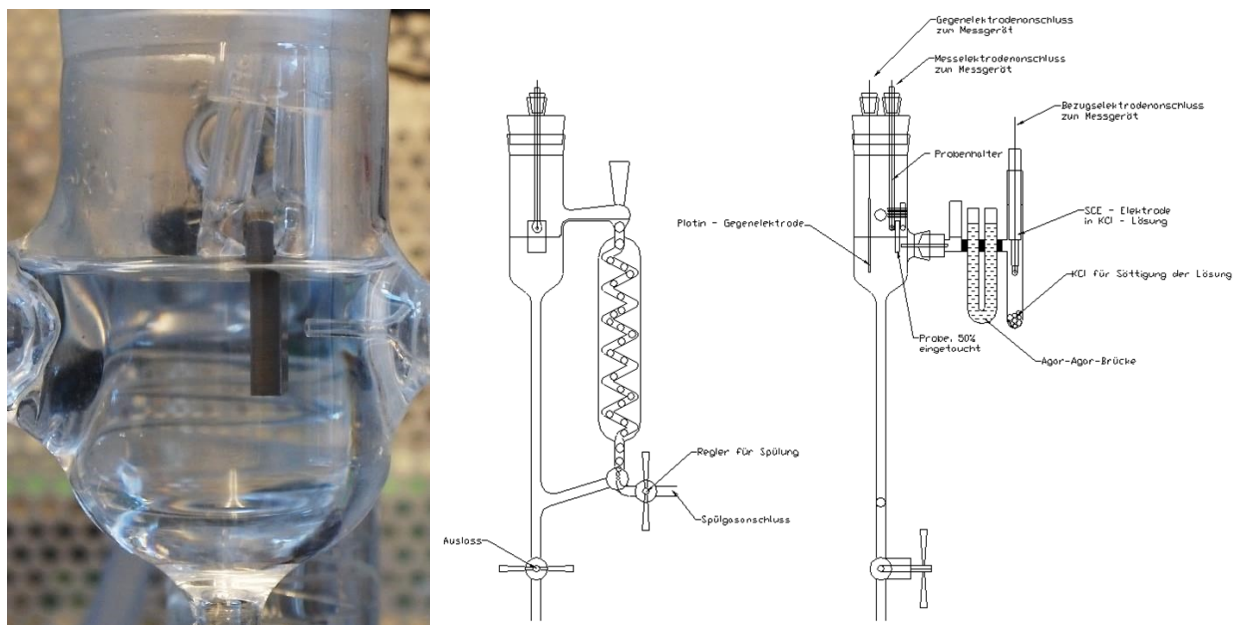


Abbildung 57: Elektrochemische Prüfwelle, Realbild (links) und schematische Darstellung (rechts)

Tabelle 9: Versuchsbedingungen der elektrochemischen Versuche

Parameter	Bedingung
Druck CO <sub>2</sub> [bar]	1
Temperatur [°C]	80
Salzgehalt NaCl [%]	0; 0,6; 3; 15

Als Proben für die elektrochemischen Versuche dienten dieselben Proben, die auch bei der Jet-Impingement Versuchsanlage verwendet wurden. Es wurden mehrere gängige elektrochemische Messmethoden verwendet, die in der Folge beschrieben sind.

### Ruhepotentialmessung

Als Ausgangspunkt aller elektrochemischen Untersuchung diene immer die Bestimmung des Ruhepotentials einer Probe in der Lösung. Bei allen Messungen wurde eine Standardkalomelektrode (SCE) als Bezugselektrode verwendet. Die Standardkalomelektrode weist ein Potential von +240 mV gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) auf. Abbildung 58 zeigt den prinzipiellen Messaufbau. Als Potentiostat diente ein Gamry Reference 600.

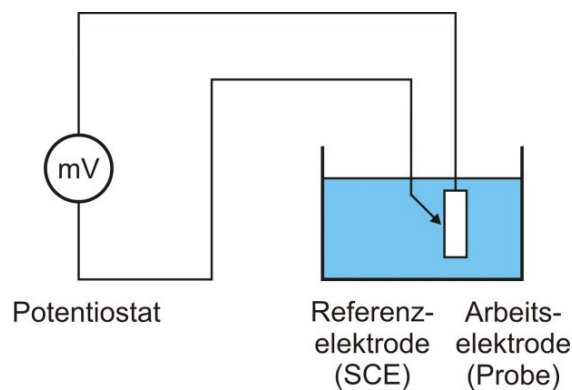


Abbildung 58: Prinzipschaltbild der Ruhepotentialmessung

### Linear Polarization Resistance (LPR)

Es wurde mittels Polarisierung der Probe um  $\pm 20\text{mV}$  aus dem Ruhepotential der daraus resultierende Strom-Potentialverlauf aufgezeichnet. Die Steigung der aufgezeichneten Geraden entspricht dabei dem Polarisationswiderstand (Abbildung 59). Der erhaltene Polarisationswiderstand ist indirekt proportional zur Korrosionsstromdichte. Die Versuchsanordnung entsprach im Allgemeinen jener der Ruhepotentialmessung und wurde lediglich durch eine für das Polarisieren notwendige Gegenelektrode ergänzt (Abbildung 60). Als Elektrodenmaterial wurde dabei inertes Platin verwendet. Die LPR-Messungen wurden nach vorhergegangener 30 minütiger Ruhepotentialmessung durchgeführt.

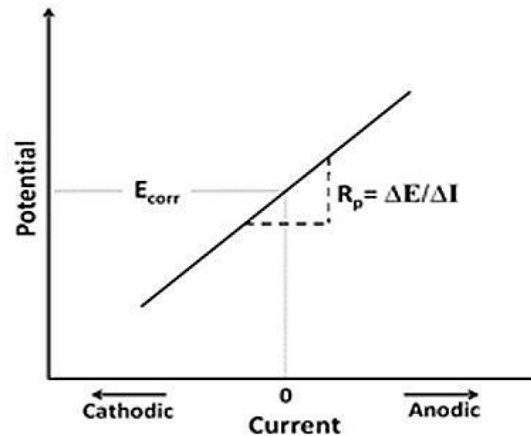


Abbildung 59: Schematische Erklärung der Bestimmung des Polarisationswiderstands.

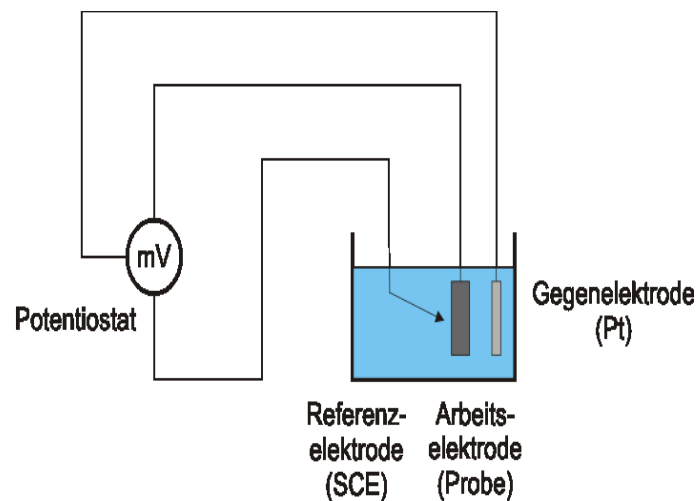


Abbildung 60: Prinzipschaltbild der LPR-Messungen

### Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Als weitere Untersuchungsmethode wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet. Der Versuchsaufbau der EIS-Messungen entspricht dem der LPR-Messungen (Abbildung 60). Es wurde eine Wechselspannung von  $\pm 10$  mV um das Ruhepotential im Frequenzintervall von 1mHz bis zu 100kHz beaufschlagt.

## Restinhibitorbestimmung

Um den Verbrauch bzw. den Anteil an noch vorhandenem Inhibitor im System bestimmen zu können, wurde eine Zwei-Phasentitration verwendet. Diese Titration basiert auf der Bildung von wasserlöslichen, mit Lösungsmittel extrahierbaren Komplexen zwischen einem Kationen- und Anionentensid.

Die in den meisten Inhibitoren enthaltenen Aminverbindungen sind Kationentenside und können daher mittels Zugabe von Anionentensiden titriert werden. In diesem Fall wurde Natriumdodecylsulfat als Anionentensid verwendet. Der Endpunkt der Titration wird durch einen Farbumschlag angezeigt. Als Indikator wurde dafür Dimidumbromid verwendet. Aus der titrierten Menge kann dann auf die Menge an Inhibitor in der Lösung geschlossen werden.

Vor der eigentlichen Titration erfolgt die Erstellung der Ausgangslösung. Hierfür werden folgende Reagenzien nacheinander in eine 250ml Schliffmenschur gegeben:

- 100ml Reinstwasser
- 1 ml Inhibitorprobelösung (1/1000 verdünnt mit Reinstwasser)
- 25ml Chloroform
- 10ml Isopropanol
- 5ml 1N Ameisensäure
- 59ml Reinstwasser

Danach wird die Mensur geschüttelt und durchmischt. Wichtig ist dabei den entstehenden Gasdruck immer wieder entweichen zu lassen. Die resultierende Mischung weist eine hellblaue Färbung auf. Jetzt erfolgt die Titration solange bis es zu einem Farbumschlag (zartes Rosa) kommt. Der Verbrauch des Titrationsmittels entspricht der Höhe des Amingehaltes. Für weitere Informationen zu der durchgeführten Zweiphasentitration sei an dieser Stelle auf die Bachelorarbeit Rückemann verwiesen. [74]

### 3.6 Partitioning Tests

Um zusätzlich Informationen über die Löslichkeit und Verteilung von Inhibitoren in Wasser- und Kohlenwasserstoffphase zu erhalten wurden sogenannte Partitioningtests durchgeführt. Dabei wird die Verteilung des Inhibitors zwischen Öl- und Wasserphase bestimmt. Die Versuche wurden in einem 2L Glasbehältern, der auf 80°C erhitzt wurden, durchgeführt. Zusätzlich wurde mit 1 bar CO<sub>2</sub> gespült. Es wurde immer ein Gemisch aus 50% Wasser und 50% Ölphase verwendet. Zu Versuchsbeginn wurde eine definierte Konzentration (100 ppm bezogen auf die Gesamtflüssigkeitsmenge) eines Inhibitors in das Glasgefäß gegeben. Danach wurde das Gemisch für einige Minuten stark durchmischt, bis keine separierten Phasen mehr erkennbar waren. Danach wurde das Gefäß abgestellt und nach zwei Stunden mittels Restinhibitorbestimmung der Gehalt des Inhibitors in der wieder separierten Wasserphase gemessen.

### 3.7 Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration (CMC)

Für die Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration gibt es mehrere Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Mizellenkonzentration der Inhibitorlösungen durch die Messung der Oberflächenspannung bestimmt. Dieses Verfahren beruht darauf, dass sich bei der Zugabe von Tensiden, die Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung verringert. Wird jene kritische Konzentration an Tensiden erreicht, bei der sich Mizellen bilden, bleibt die Oberflächenspannung konstant und verringert sich auch bei weiterer Zugabe nicht mehr. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte, mit dem in Abbildung 61 gezeigten Tensiometer der Firma Krüss. Es wurde die Plattenmethode nach Wilhelmy angewendet. Dabei taucht eine Platinplättchen in die Testlösung ein und aufgrund der Benetzung wirkt eine Kraft auf die Platte. Aus dieser Kraft kann dann die Oberflächenspannung berechnet werden.



Abbildung 61: Tensiometer der Firma Krüss

Für die Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration werden mehrere Lösungen mit unterschiedlicher Inhibitorkonzentration gemessen. Trägt man anschließend die erhaltenen Messergebnisse gegen die Inhibitorkonzentration in einem Diagramm auf (Abbildung 62), kann man die kritische Mizellenkonzentration (CMC) direkt ablesen.

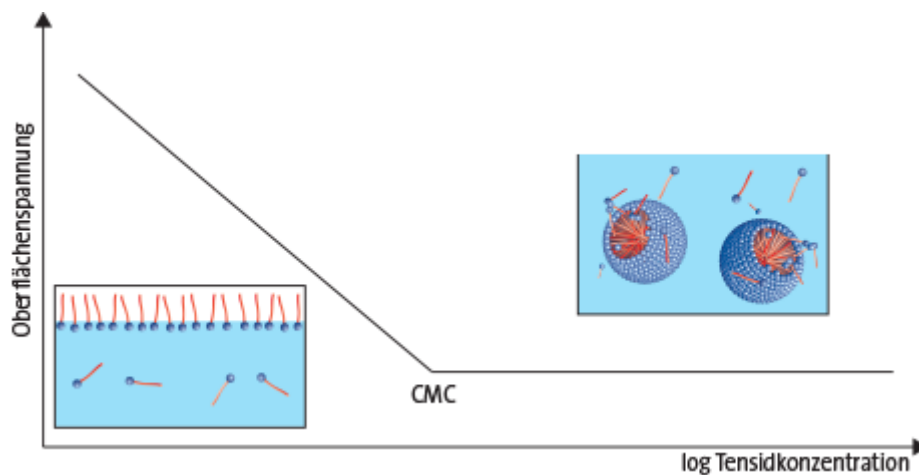


Abbildung 62: Verlauf der Oberflächenspannung, abhängig von der Tensidkonzentration

Die Messungen wurden aufgrund der Einschränkungen der Messapparatur bei Raumtemperatur und bei Umgebungsdruck durchgeführt. Als Lösung wurde destilliertes Wasser mit dem jeweiligen Inhibitor verwendet. Zusätzlich wurde fallweise Salz mit einer Konzentration von 3% zugegeben und der pH-Wert durch Zugabe von HCl auf 4 abgesenkt.

## 4. Ergebnisse

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Bewertung der 9 kommerziell erworbenen Inhibitoren unter möglichst realitätsnahen Bedingungen. Daher wurde die Rohrprüfanlage (Flow Loop) für diese Versuche herangezogen. Basierend auf den erhaltenen Resultaten wurden 4 Inhibitoren ausgewählt, an denen weiterführende Untersuchungen durchgeführt wurden.

### 4.1 Reproduzierbarkeit und Blankwerte

Vor Beginn der Versuchsserie wurden Einzelversuche durchgeführt um die Reproduzierbarkeit der Versuchsanlage bewerten zu können. Es wurden drei identisch durchgeführte Versuche herangezogen und der Mittelwert berechnet. Die erhaltenen Resultate wurden mit Ergebnissen aus der Vorgängerdissertation Vogl [74] verglichen. Abbildung 63 zeigt einen Vergleich des Massenabtrags der Rohrproben aus der Dissertation Vogl mit den gemessenen Werten von Prethaler. Die Massenabtragsrate liegt bei den Versuchen Prethaler bei etwas geringeren Werten. Dies kann einerseits auf eine bessere Qualität bei der Probenoberfläche (geringere Rauheit im Rohr bei Proben Prethaler) und durch den chargenbezogenen, erhöhten Chromgehalt der Rohrproben von Prethaler erklärt werden. Die Schwankungsbreiten der Ergebnisse liegen bei allen Versuchen, sowohl Vogl als auch Prethaler, bei maximal  $\pm 10\%$ .

Diese Versuche wurden ohne Zugabe eines Korrosionsinhibitors durchgeführt und die ermittelten Abtragsraten zeigen den Massenverlust der ungeschützten Metalloberfläche. Die Abtragsrate ist dabei stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit (12 m/s Flüssigkeitsgeschwindigkeit) ist die Abtragsrate um 60 % höher als bei der niedrigsten, geprüften Geschwindigkeit von 3 m/s.

Diese Werte dienen auch in weiterer Folge zur Festlegung der Abtragsraten ohne Inhibitor. In den späteren Abbildungen der Ergebnisse der Auswahlversuche sind diese Abtragsraten ohne Inhibitor als strichlierte Linie eingetragen und dienen als Ausgangsbasis für die Bewertung der Schutzwirkung eines Inhibitors.

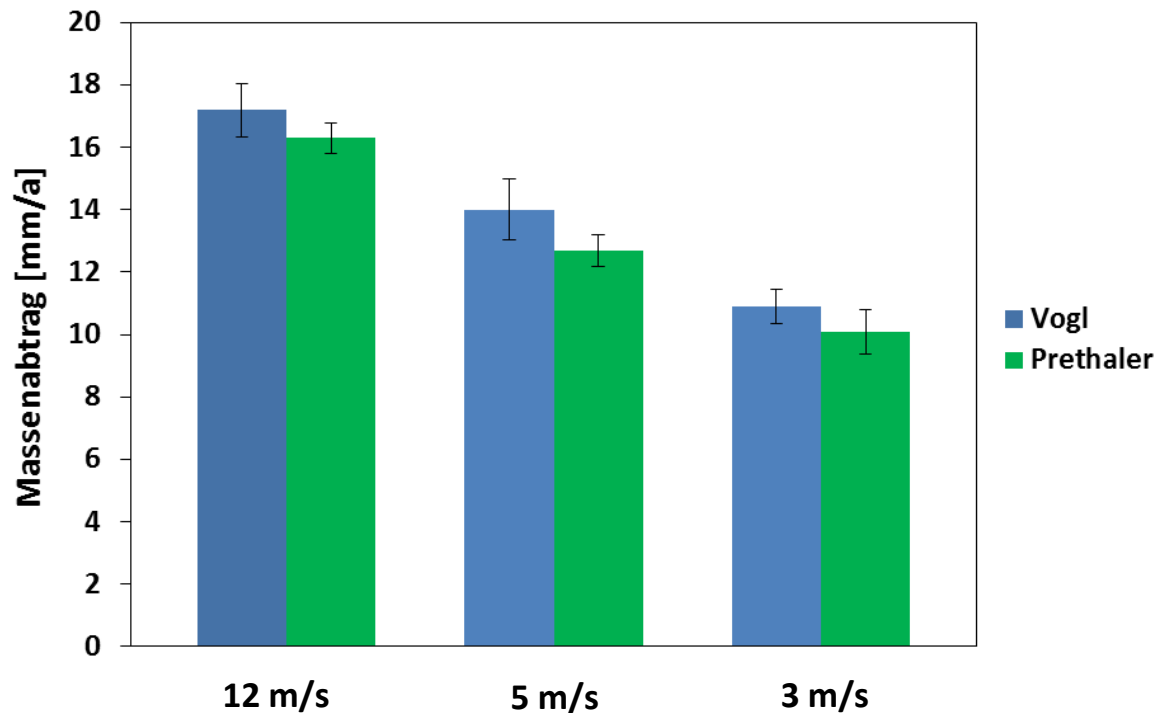


Abbildung 63: Vergleich der Abtragsraten von C-Stahl L80-1 der Flow Loop Versuche von Vogl und Prethaler bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, kein Inhibitor

Ergänzend wurden auch die Versuchsergebnisse bei Zugabe eines Inhibitors verglichen. Abbildung 64 zeigt die Resultate bei einer Zugabe von 30 ppm des Inhibitor CK929. Die Massenverluste liegen bei den, von Vogl durchgeführten Versuchen, bei etwas geringeren Werten, respektive weist der Inhibitor eine höhere Schutzrate auf. Bei beiden Versuchsserien (Vogl und Prethaler) wurde dieselbe gelieferte Inhibitorcharge verwendet. Berücksichtigt man dabei, dass zwischen den Messungen mindestens 15 Monate Lagerungszeit liegen, kann die durchwegs bessere Schutzwirkung bei den Messungen Vogl erklärt werden (Alterung des Inhibitors).

Des Weiteren muss an dieser Stelle auf eine Besonderheit der Versuchsprüfanlage hingewiesen werden. Die Ergebnisse in Abbildung 64 zeigen, dass bei der Verwendung eines Inhibitors die größten Massenverluste bei der mittleren Geschwindigkeit gemessen werden. Diese Resultate entbehren natürlich jeder wissenschaftlichen Grundlage und sind nur durch die Anordnung der Prüfrohre im Flow Loop zu erklären. Da in einem Versuchsdurchlauf alle 3 Geschwindigkeiten mit 3 unterschiedlichen Rohrsträngen geprüft werden, ist es nur möglich die Rohrstränge nacheinander anzuordnen. Die Reihenfolge wurde mit abnehmender Geschwindigkeit festgelegt. Dadurch wird zuerst das Rohr mit 12 m/s durchströmt und es beginnt sich Inhibitor an der Oberfläche



anzulagern. In diesem Zeitraum liegen Rohr 2 und 3 (5 m/s und 3 m/s) ungeschützt vor und es kommt zum Korrosionsangriff. Dadurch ist der höhere Abtrag bei niedrigeren Geschwindigkeiten zu erklären. Diese Einschränkung des Versuchsstandes wurde in Kauf genommen um einerseits die Prüfkapazität hoch zu halten (3 Geschwindigkeiten pro Versuch) und weiters ist das Prüfrohr mit der höchsten Geschwindigkeit (1. Position) von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung von Inhibitoren unter Strömung.

Die Schwankungsbreite des Abtrags liegt bei Versuchen mit Inhibitoren deutlich höher im Bereich von bis zu  $\pm 20\%$ . Diese Erhöhung kann durch die zusätzliche Komponente der Inhibitorzudosierung erklärt werden. Da über die gesamte Versuchsdauer von 72h das Zumischungsverhältnis gewissen anlagenbedingten Schwankungen unterworfen ist, variieren die Ergebnisse geringfügig.

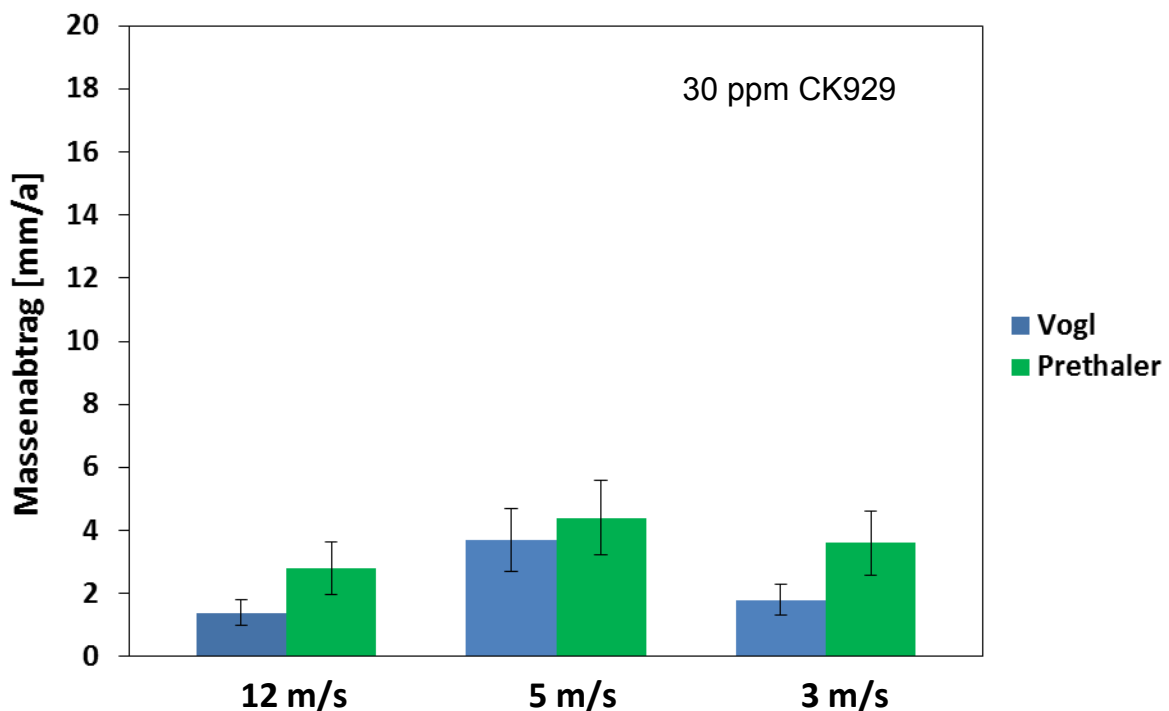


Abbildung 64: Vergleich der Abtragsraten der Flow Loop Versuche von Vogl und Prethaler bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Inhibitor CK929 30ppm

## 4.2 Versuchsdauer

In der Dissertation Vogl wurde die Prüfdauer der Versuchsanlage auf 72 Stunden festgelegt. Dies erfolgte durch die Messung der Abtragsraten von uninhibierten Rohrproben über verschiedene Versuchszeiträume. Dabei zeigte sich, dass ab einer Versuchsdauer von 72 Stunden die Abtragsraten annähernd konstant bleiben. Im Rahmen dieser Arbeit war es nun von Interesse wie sich die Abtragsraten bei Zugabe von Inhibitoren mit unterschiedlichen Versuchslängen ändern. Dazu wurden Versuche unter Zugabe des Inhibitors CK929 mit 30 ppm durchgeführt. Zusätzlich wurden auch die Versuche an uninhibierten Rohren nochmals durchgeführt. Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse der uninhibierten Rohrproben. Die Versuche bei höchster Geschwindigkeit bestätigen, dass eine Versuchsdauer von 72 Stunden ausreichend ist um konstante Ergebnisse zu erhalten. Bei niedriger Geschwindigkeit zeigen die Ergebnisse eine Abnahme der Abtragsrate mit längeren Versuchszeiten. Ein möglicher Grund dafür ist der Aufbau einer Eisenkarbonatschicht an der Oberfläche der Rohre, welche als sehr stabil angesehen wird und dadurch die Korrosion bremst. Bei hoher Geschwindigkeit (12 m/s) hingegen wird diese Schicht immer wieder mechanisch abgetragen und die Korrosionsrate bleibt auf konstant hohem Level.

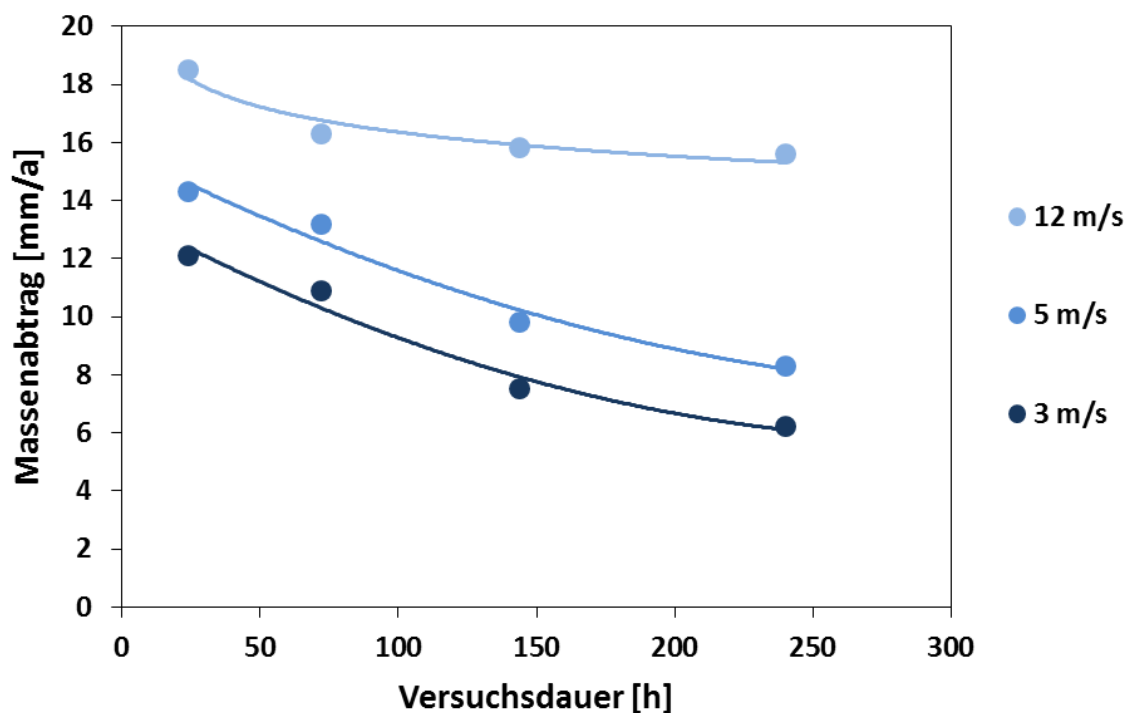


Abbildung 65: Massenverluste von uninhibierten Rohrproben, abhängig von der Versuchsdauer und der Prüfgeschwindigkeit, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, kein Inhibitor

Die Ergebnisse der Versuche mit Inhibitorzugabe sind in Abbildung 66 zusammengefasst. Die Resultate bei allen gemessenen Geschwindigkeiten zeigen eine stetige Abnahme der Massenverluste mit ansteigender Versuchsdauer. Das spricht dafür, dass der Korrosionsangriff zu Beginn der Versuchsdauer am größten ist und abnimmt sobald die Konzentration an Inhibitor ausreicht, um die Oberfläche vollständig zu bedecken. Eine Versuchsdauer von 72 Stunden scheint auch bei Verwendung von Inhibitoren vernünftig zu sein, da offensichtlich in diesem Zeitraum eine Schutzschicht gebildet ist.

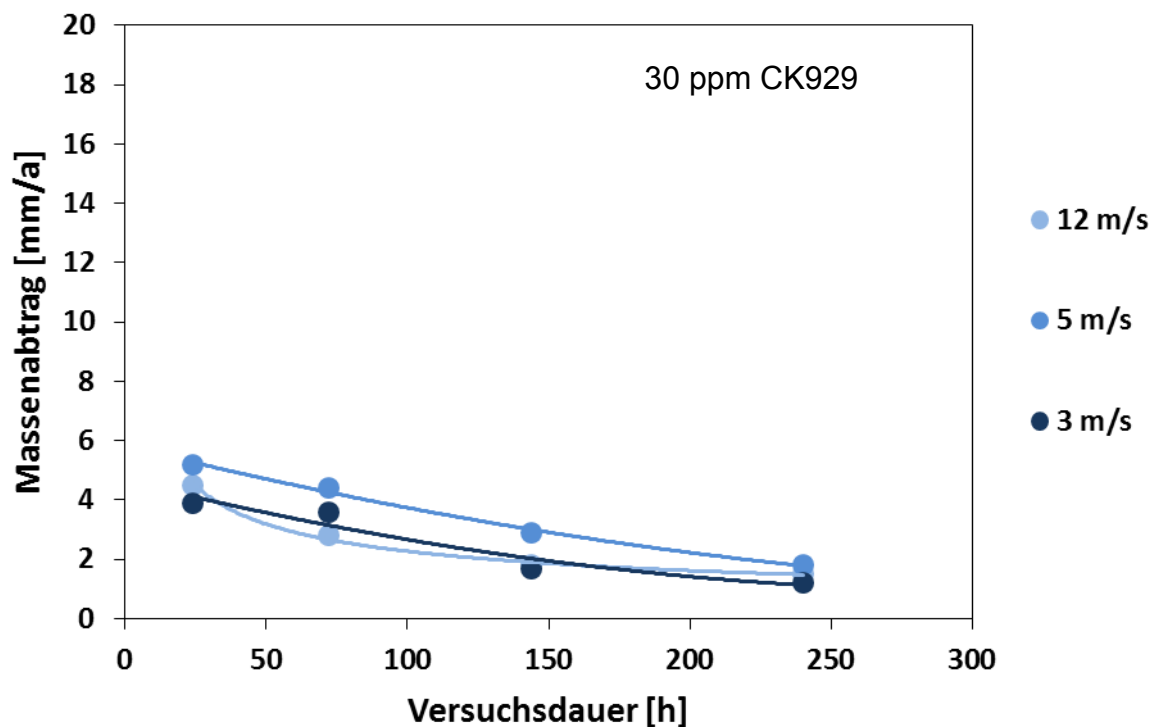


Abbildung 66: Massenverluste von Rohrproben bei Zugabe eines Inhibitors, abhängig von der Versuchsdauer und der Prüfgeschwindigkeit, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, Inhibitor CK929 30 ppm

### 4.3 Auswahlversuche kommerzielle Inhibitoren

In der Rohrprüfanlage wurden alle 9 Inhibitoren mit den Konzentrationen von 10, 30 und 100 ppm, bezogen auf die Flüssigphase untersucht. Diese Konzentrationen wurden in Bezug auf praxisnahe Dosieraten gewählt. In den nachfolgenden Diagrammen ist die Blankabtragslinie (Massenabtrag von Rohrproben ohne Inhibitorzugabe) schwarzstrichliert eingezeichnet. Die Anordnung der Diagramme wurde so gewählt das zuerst die Ergebnisse bei unterschiedlichen Dosieraten aber gleicher Geschwindigkeit auf

einer Seite gezeigt werden. Dies ermöglicht es übersichtlich den Einfluss der Dosierung zu vergleichen. Danach werden die Ergebnisse mit jeweils einer Dosierung bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt, um mögliche Einflüsse der Strömung beurteilen zu können.

Abbildung 67 zeigt die Resultate bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit von 12 m/s. Bei einer Dosierung von 10 ppm ist keiner der Inhibitoren in der Lage die Rohrproben vollständig zu schützen. Bei Erhöhung der Dosierung auf 30 ppm sind bereits einige Inhibitoren in der Lage die Korrosionsrate auf einen moderaten Level zu drücken (CK929, Nalco, RN518, CRW9220 und KI3205). Wird die Dosierung auf 100 ppm gesteigert, schützen die Inhibitoren CK929, Nalco, RN518 und CRW9220 die Stahloberfläche fast vollständig vor einem korrosiven Angriff. Für diese Inhibitoren ergibt sich eine notwendige Wirkdosierung von unter 100 ppm. Die öllöslichen Inhibitoren hingegen (CK352 und CK337) zeigen auch bei der höchsten Dosierrate nahezu keine Schutzwirkung.

Die Abbildung 68 und 69 zeigen die Messergebnisse bei den niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten. Alle Ergebnisse ähneln den Resultaten der hohen Geschwindigkeit. Wiederum ist eine klare Tendenz zwischen öl- und wasserlöslichen Inhibitoren zu erkennen. Während die wasserlöslichen Inhibitoren teilweise ausgezeichnete Schutzwirkung bei richtiger Dosierung aufweisen, zeigen die öllöslichen Inhibitoren keine, oder fast keine Wirkung unabhängig von ihrer Dosierung.

Ein atypisches Verhalten zeigt der Inhibitor Chimec. Nahezu unabhängig von Dosierung und geprüfter Geschwindigkeit liegt die Massenverlustrate bei fast immer den gleichen Werten. Anscheinend reicht eine geringe Menge an Inhibitor aus um eine teilweise Schutzwirkung zu erzielen, die sich aber auch bei Erhöhung der Dosierung nicht mehr steigern lässt.

In den Abbildung 70 bis 72 sind die Ergebnisse bei fester Inhibitorkonzentration, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, dargestellt. Bei keinem der getesteten Inhibitoren kann eindeutig ein strömungs- bzw. geschwindigkeitsabhängiges Versagen festgestellt werden. Die öllöslichen Inhibitoren können mangels vorhandener Schutzwirkung nur eingeschränkt beurteilt werden.

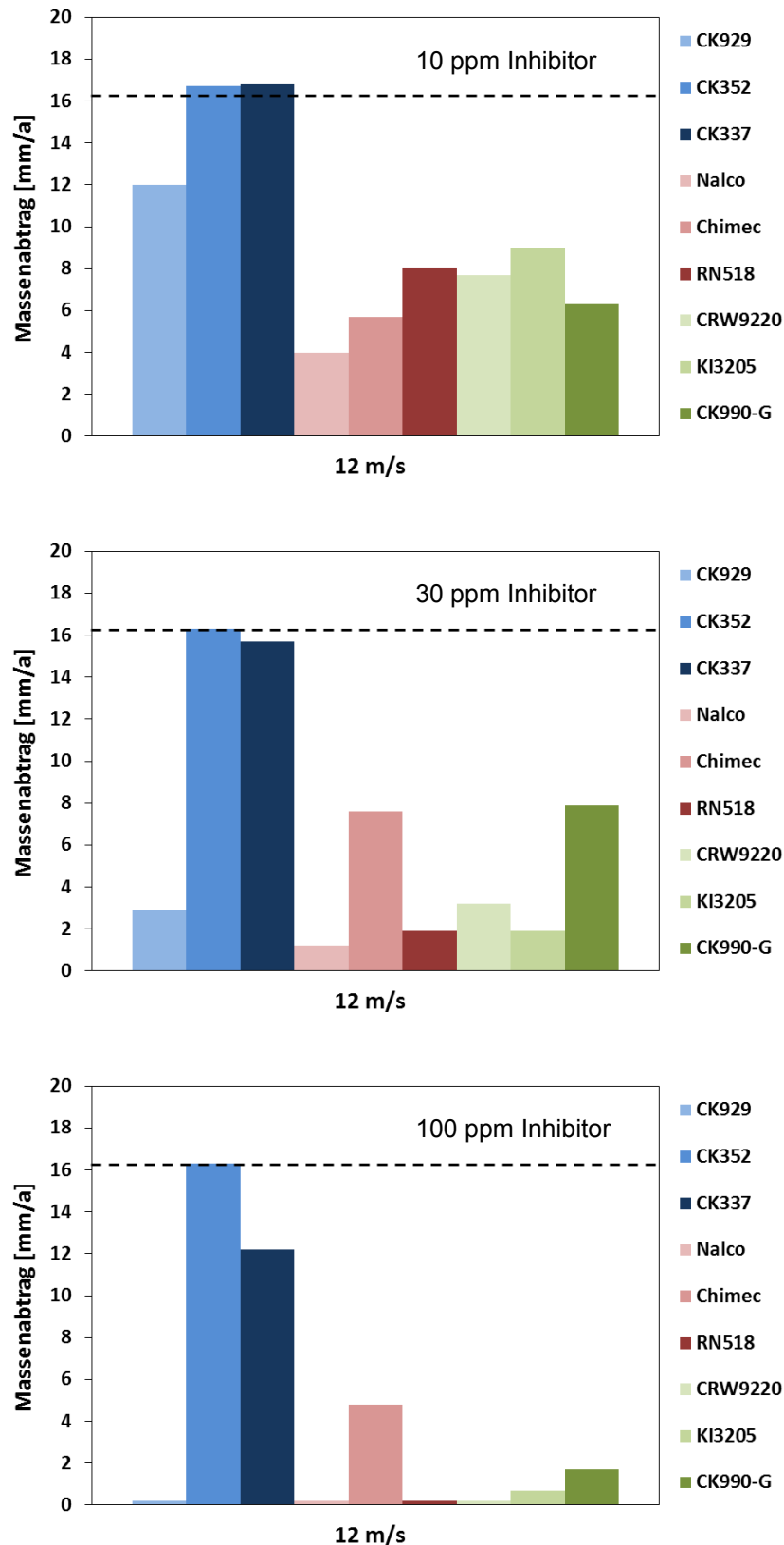


Abbildung 67: Massenverlustraten der Rohrproben, geprüft mit 12 m/s Flüssigkeitgeschwindigkeit unter Zugabe von Inhibitoren mit den Konzentrationen 10, 30 und 100 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

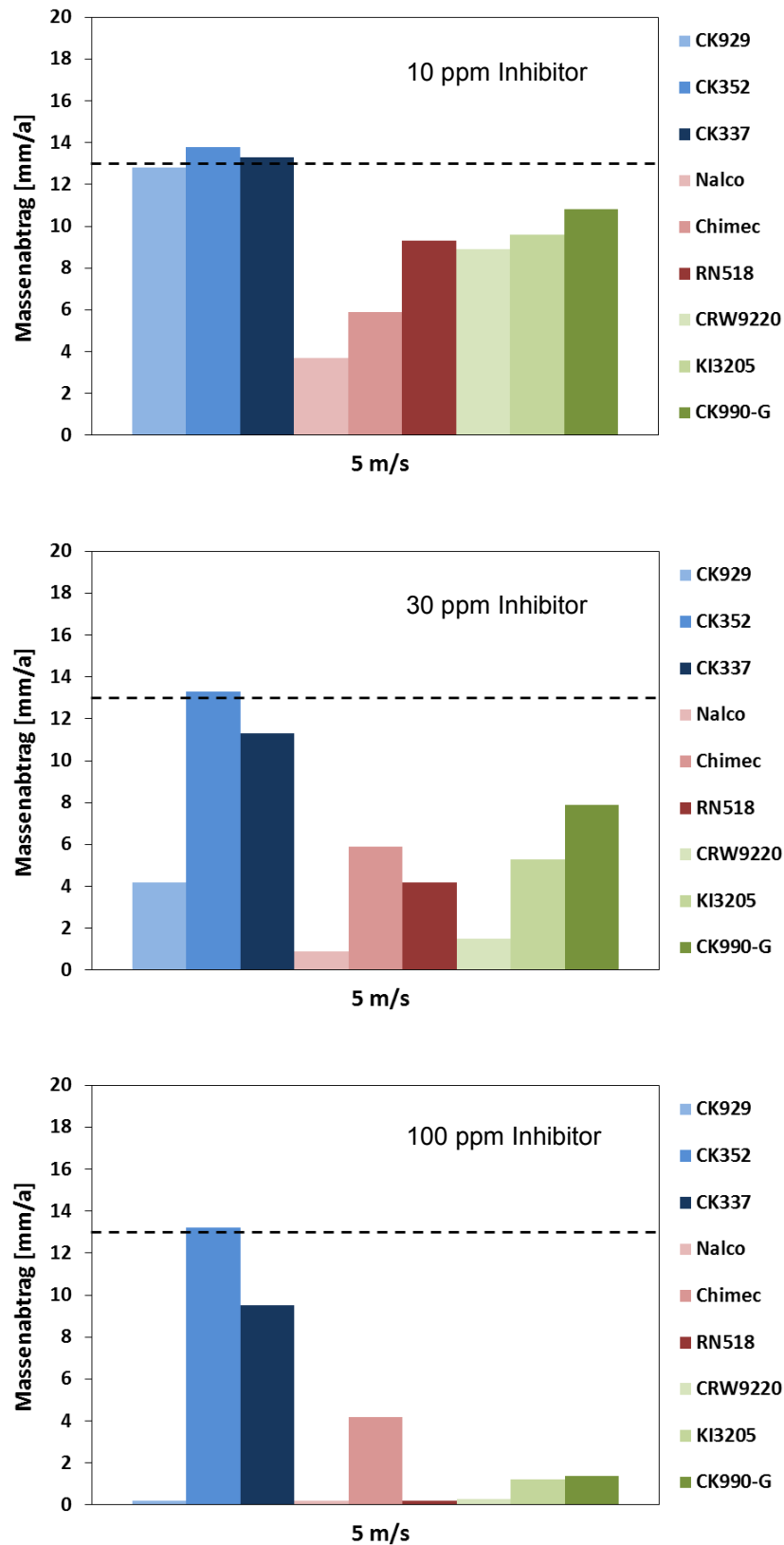


Abbildung 68: Massenverlusten der Rohrproben, geprüft mit 5 m/s Flüssigkeitsgeschwindigkeit unter Zugabe von Inhibitoren mit den Konzentrationen 10, 30 und 100 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

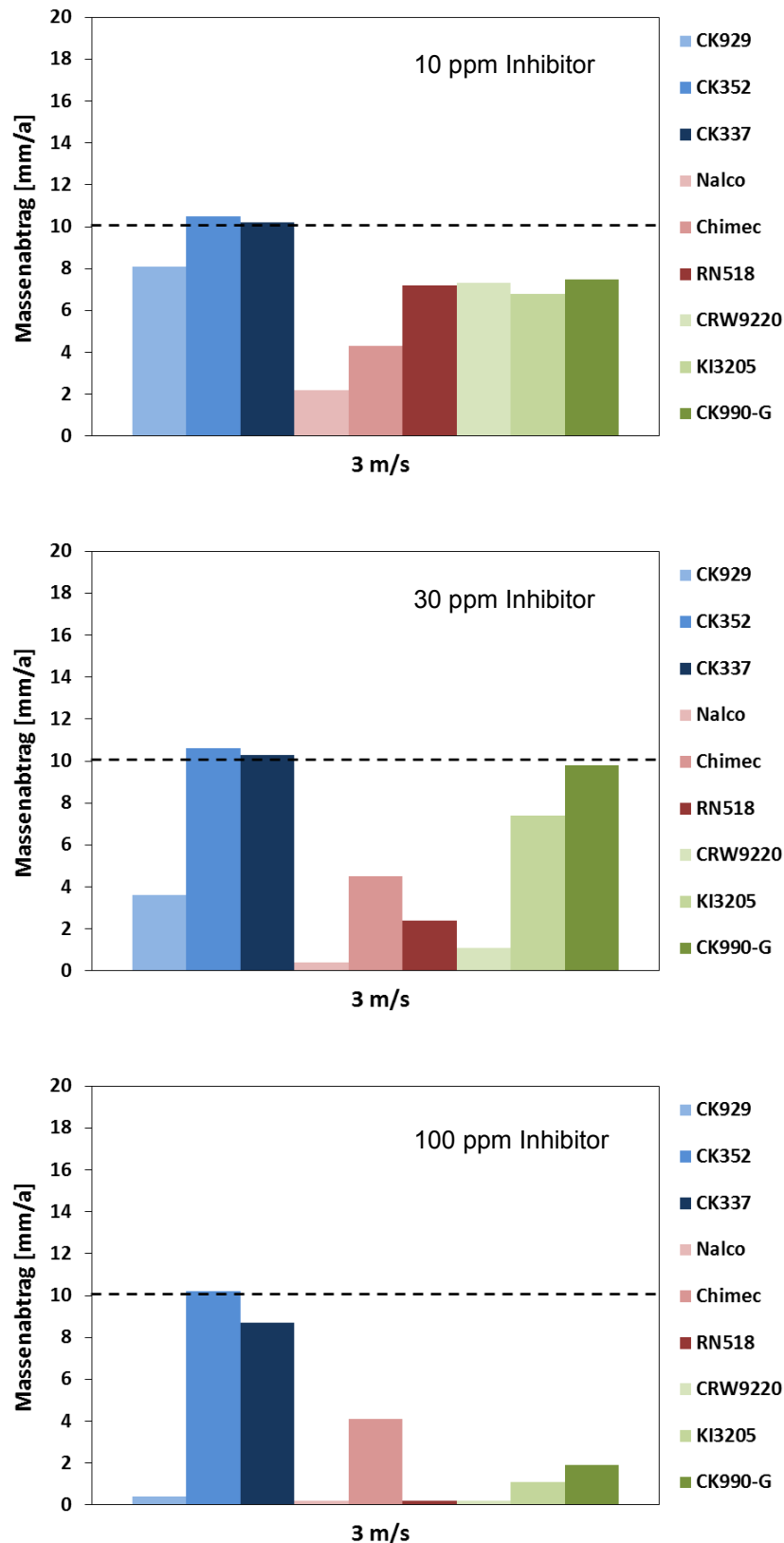


Abbildung 69: Massenverlustraten der Rohrproben, geprüft mit 3 m/s Flüssigkeitgeschwindigkeit unter Zugabe von Inhibitoren mit den Konzentrationen 10, 30 und 100 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

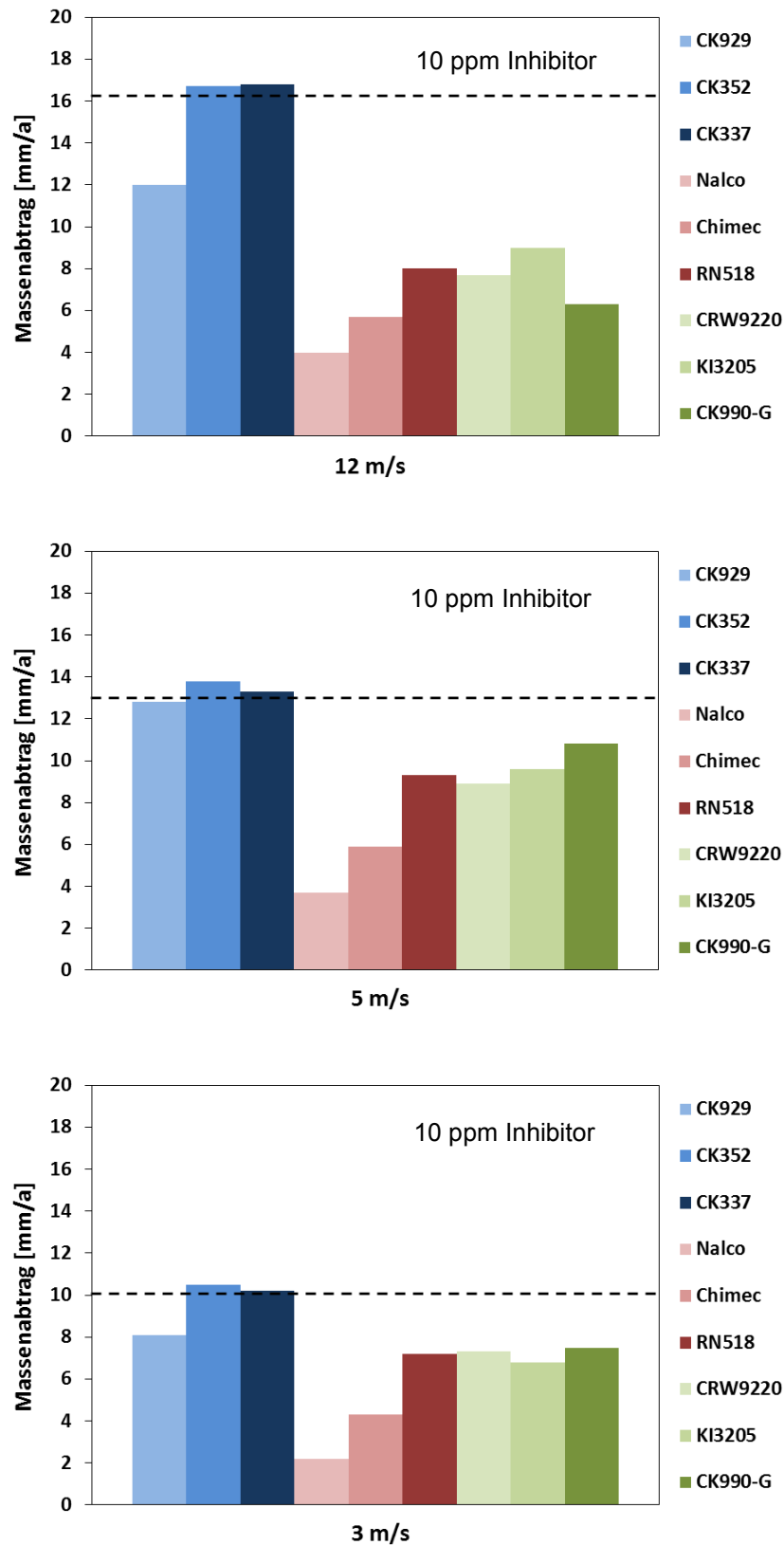


Abbildung 70: Massenverlusten der Rohrproben, geprüft bei unterschiedlichen Flüssigkeitgeschwindigkeiten unter Zugabe von Inhibitoren mit der Konzentration von 10 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h



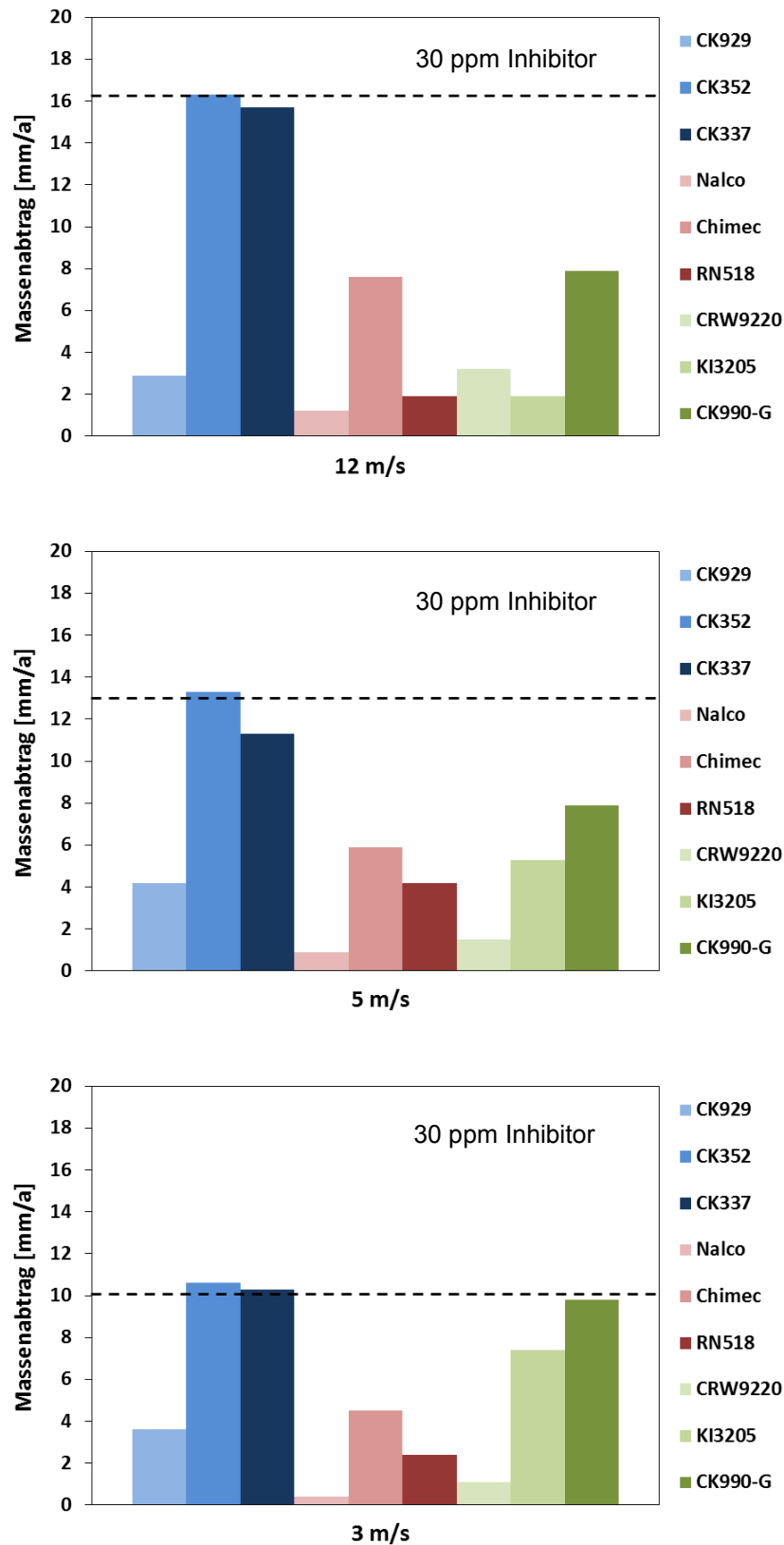


Abbildung 71: Massenverlusten der Rohrproben, geprüft bei unterschiedlichen Flüssigkeitgeschwindigkeiten unter Zugabe von Inhibitoren mit der Konzentration von 30 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

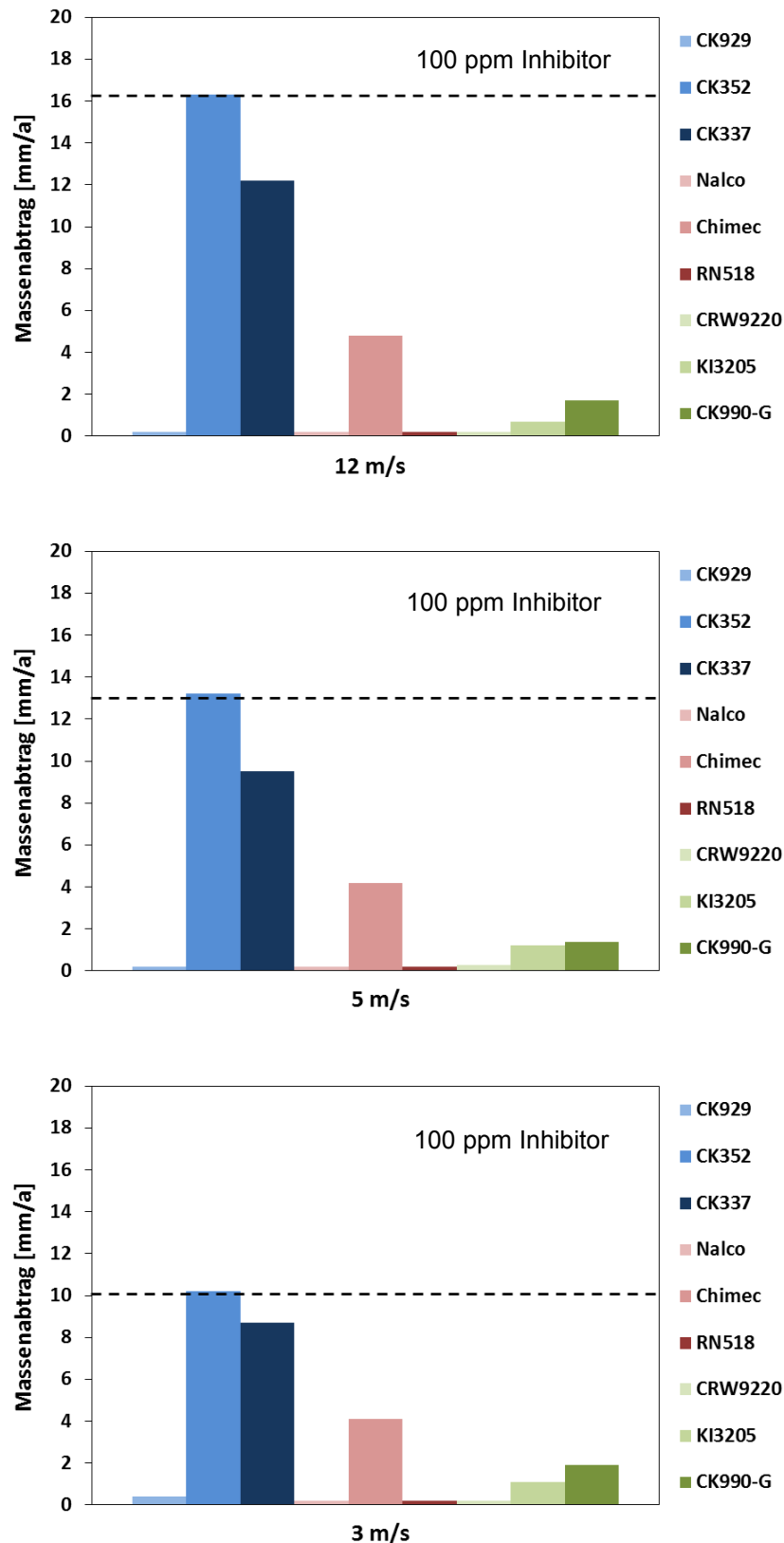


Abbildung 72: Massenverlusten der Rohrproben, geprüft bei unterschiedlichen Flüssigkeitgeschwindigkeiten unter Zugabe von Inhibitoren mit der Konzentration von 100 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

Abbildung 73 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse aller neun Inhibitoren, abhängig von der Dosierung. Für diese Darstellung wurden nur die Werte bei der höchsten Geschwindigkeit herangezogen. Daraus ist klar ersichtlich, dass die Inhibitoren CK929, Nalco, RN518, CRW9220 und KI3205 eine Grenzkonzentration von deutlich unter 100 ppm aufweisen.

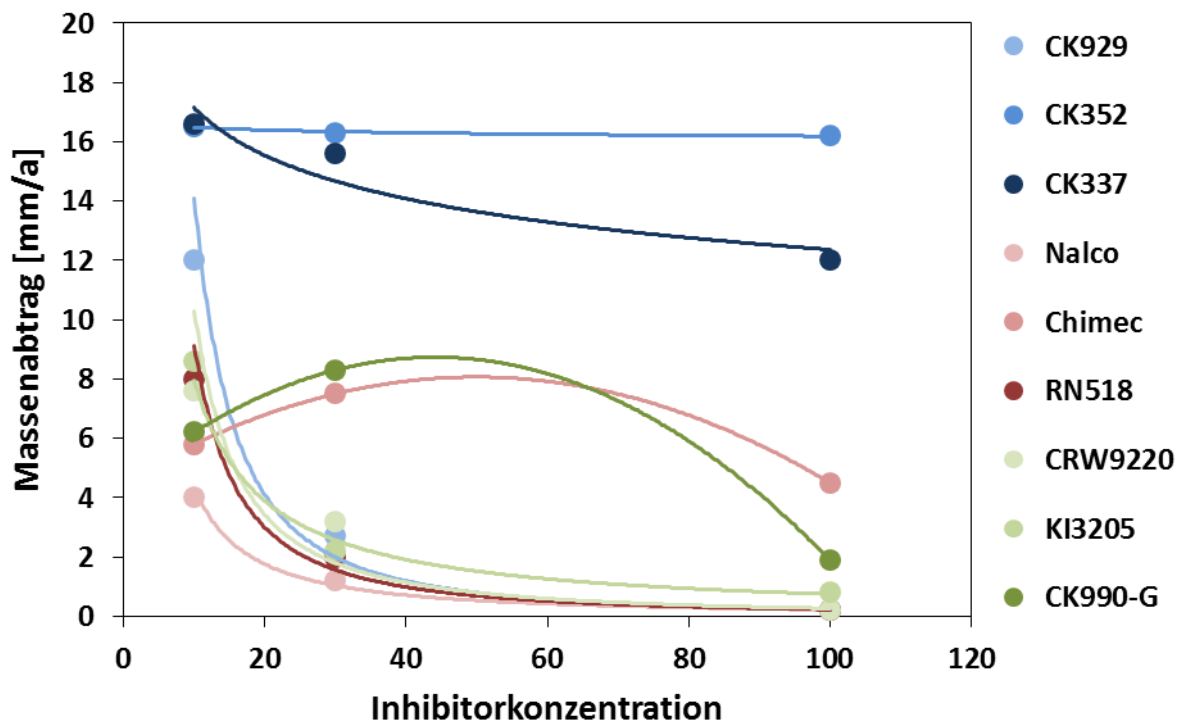


Abbildung 73: Darstellung des Massenabtrags, abhängig von der Inhibitor dosierung bei höchster Geschwindigkeit 12m/s, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

Basierend auf den Ergebnissen wurden 4 Inhibitoren für die weiteren Versuche ausgewählt. Die Auswahl erfolgte dabei nach mehreren Gesichtspunkten. Einerseits wurde die erzielte Schutzwirkung aus den Versuchen verglichen und herangezogen, andererseits wurden auch Aspekte wie struktureller Aufbau, Umweltverträglichkeit und Löslichkeitsverhalten berücksichtigt.

Der in den Auswahlversuchen vermeintlich beste Inhibitor (Nalco) wurde aus Gründen der Umweltverträglichkeit nicht berücksichtigt. Als Inhibitoren wurde der CK929 (Amin-basierend), der Inhibitor RN518 (Imidazolin-basierend) und der CRW9220 (Mischform) ausgewählt. Alle diese Inhibitoren erzielten in den ersten Versuchen durchwegs sehr gute Resultate. Alle diese Inhibitoren werden von ihren Herstellern als wasserlöslich ausgewiesen. Deshalb wurde auch ein öllöslicher Inhibitor für die weiteren Untersu-

chungen zum Vergleich berücksichtigt. Es wurde der Inhibitor CK337, aufgrund der geringfügig besseren Schutzwirkung gewählt.

#### **4.4 Einfluss der Chloridionenkonzentration**

Da in den meisten Lagerstätten teilweise erhebliche Konzentrationen von Salzen vorliegen, wurde der Einfluss von Chloriden auf die Inhibitorschutzwirkung untersucht. Dazu wurden der Prüflösung (destilliertes, CO<sub>2</sub> gespültes Wasser) unterschiedliche Mengen an NaCl zugegeben. Es wurde mit 0,6, 3 und 15 % NaCl Lösung geprüft.

Als Ausgangspunkt für die Bewertung der Inhibitoren wurden zuerst wiederum blanke Rohrproben gemessen die als Referenzwerte dienten. Zusätzlich wurden Coupons eingebaut welche Informationen über die Art des Angriffs liefern.

Abbildung 74 zeigt die Ergebnisse der Abtragsraten uninhibierten Rohrproben (C-Stahl L80-1) bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen in der Flüssigphase. Die Zugabe von Salz bewirkt eine Steigerung der Abtragsrate. Der maximale Wert wird bei 3% NaCl erreicht.

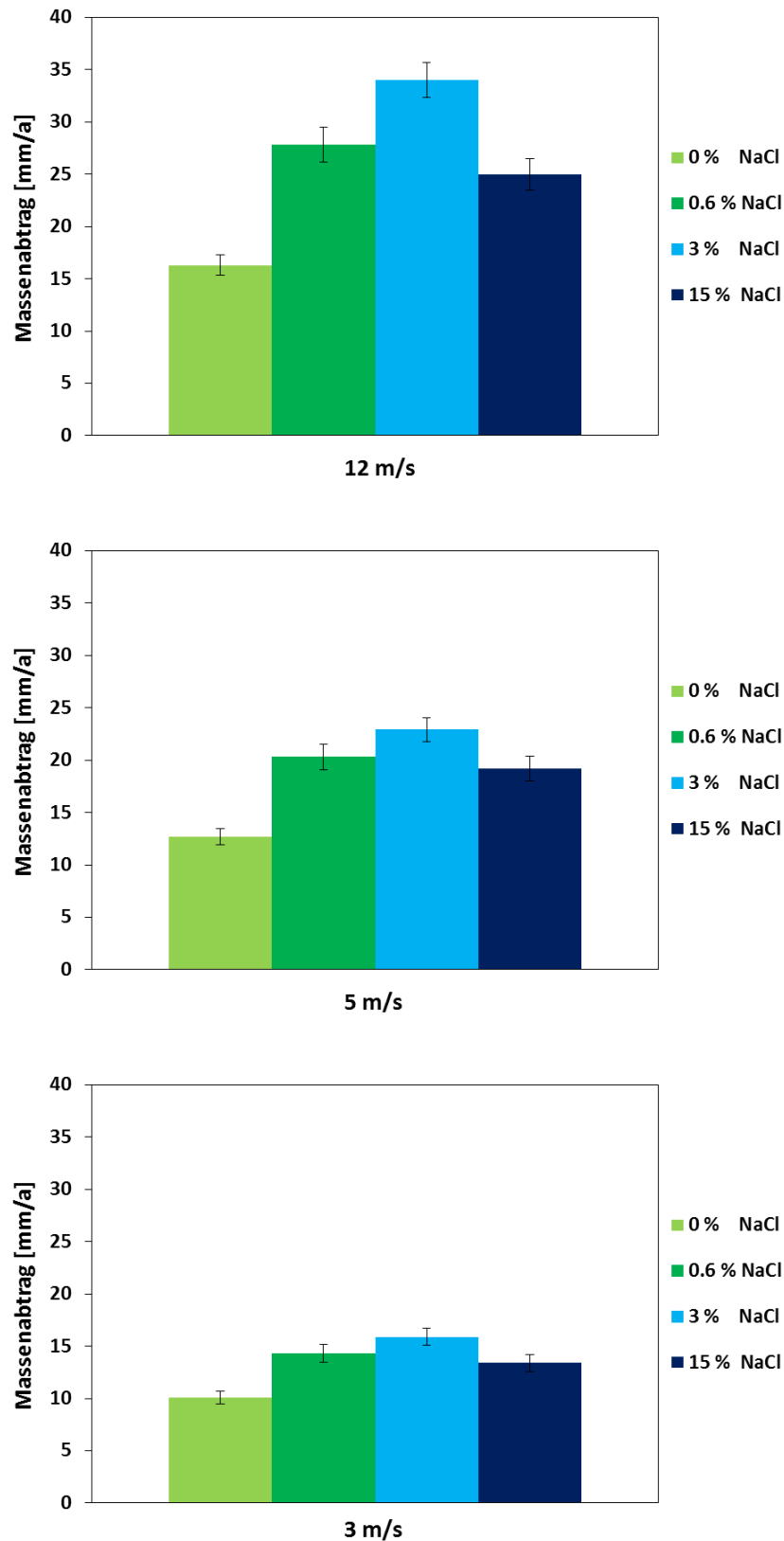


Abbildung 74: Abtragsrate der uninhibierten Rohrproben, abhängig von der Salzkonzentration in der Flüssigphase bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h, kein Inhibitor

Zusätzlich zu der gravimetrischen Auswertung der Rohrproben erfolgte die Beurteilung der mitgeprüften Korrosionscoupons. Anlagenbedingt können diese Coupons nur bei der geringsten Geschwindigkeit (3 m/s) geprüft werden, da die Rohre der höheren Geschwindigkeiten einen zu kleinen Durchmesser für einen Einbau hatten. Abbildung 75 zeigt ausgewertete Coupons in Falschfarbendarstellungen, die bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen geprüft wurden. Falschfarbendarstellungen sind virtuell eingefärbte Darstellungen der Originalproben, wobei die Färbung dem Höhenrelief der Probe entspricht. Der Vorteil dieser Falschfarbendarstellungen liegt darin, dass die Art und Stärke eines vorhandenen Korrosionsangriffes sehr einfach dargestellt werden kann. Dies ermöglicht einen schnellen, direkten Vergleich der Proben.

Der in Abbildung 75a dargestellte Coupon repräsentiert den Korrosionsangriff ohne Zugabe von Salz. Der Korrosionsangriff beschränkt sich auf den Bereich der Flüssigkeitsphase (Eintauchgrenze des Coupons ist die rot-strichlierte Linie), also das unterste Drittel des Coupons. Die maximale Abtragstiefe liegt bei zirka 60  $\mu\text{m}$ . Der leichte Farbverlauf im oberen Bereich des Coupons zeigt keinen Angriff sondern ist ein herstellungsbedingter Niveauunterschied der Probe.

Bei einer Zugabe von 0.6% NaCl ändert sich der Bereich des Korrosionsangriffes (Abbildung 75b). Wie aus der Abbildung deutlich ersichtlich liegt auch über der Eintauchgrenze ein deutlicher Korrosionsangriff vor. Durch die Zugabe von Salz wird die Aggressivität des Angriffsmediums gesteigert, was in weiterer Folge auch zu einem Angriff in Bereich der Gasphase führt. Durch den Strömungsprozess kommt es immer wieder zu einer Befeuchtung der Probe auch über der Eintauchgrenze. Bedingt durch die Temperatur von 80°C des Gases kann es dann sehr schnell zu einer Aufkonzentration des Salzes an der Probenoberfläche kommen. Dies führt bei ständiger Befeuchtung zu einem Fortschreiten des Angriffs. Die maximale Angriffstiefe erhöht sich auf ungefähr 110  $\mu\text{m}$ .

Eine Steigerung der Salzkonzentration auf 3% bewirkt eine weitere Erhöhung der maximalen Angriffstiefe auf zirka 170  $\mu\text{m}$  (Abbildung 75c). Wiederum zeigt die Probe auch über der Eintauchgrenze einen Korrosionsangriff.

Die Zugabe der höchsten, untersuchten Konzentration von 15% NaCl führt zu keiner weiteren Steigerung der Angriffstiefe. Die maximale Abtragstiefe beträgt rund 160  $\mu\text{m}$ . Zusätzlich verringert sich der Angriff über der Wasserlinie.

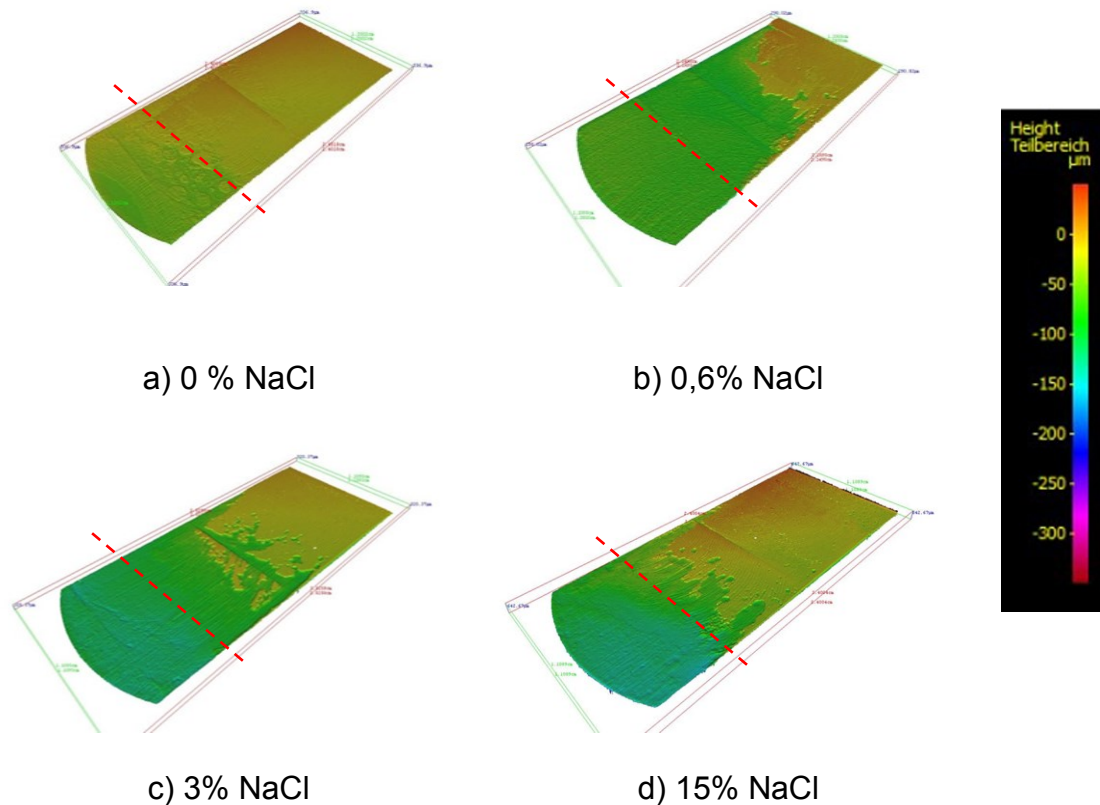


Abbildung 75: Falschfarbenbilder der, bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen geprüften Coupons, rot-strichlierte Linie markiert die Eintauchgrenze, 3m/s, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h, kein Inhibitor

Zusammenfassend geben Tabelle 10 und 11 einen Überblick über die gesammelten Ergebnisse. Die Auswertung der Coupons erfolgte sowohl mittels 3D-Oberflächenmikroskopie (Resultate Tabelle 10) als auch durch gravimetrische Bestimmung (Resultate Tabelle 11). Der Vergleich der beiden daraus berechneten Massenabträge zeigt deutlich, dass bei Anwesenheit von Chloriden, die gravimetrische Auswertemethode den Massenverlust unterschätzt. Die Ursache liegt in einem teilweise lokal stark in die Tiefe gehenden Abtrag, der bei einer gravimetrischen Beurteilung weniger stark berücksichtigt wird. In die Tiefe gehender Abtrag muss aber für eine sichere Bauteilanwendung als entscheidende Größe berücksichtigt werden. Diese Tatsache bestätigt die zwingend notwendige Verwendung und Auswertung von Korrosionscoupons.

Im Allgemeinen liegen die gravimetrisch bestimmten Massenverluste der Coupons ungefähr bei der Hälfte der gravimetrisch bestimmten Abtragsraten der Rohre.

Tabelle 10: Massenabtragsraten der Coupons, berechnet aus der größten Angriffstiefe, 3m/s, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h, kein Inhibitor

NaCl Gehalt [%]	max. Angriffstiefe [ $\mu\text{m}$ ]	Massenabtrag [mm/a]
0	50	6,1
0,6	110	13,4
3	173	21,1
15	163	19,8

Tabelle 11: Gravimetrisch bestimmte Massenabtragsraten der Coupons, Bezugsfläche ist die tatsächlich korrodierte Fläche, bestimmt mittels 3D-Mikroskop, 3m/s, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h, kein Inhibitor

NaCl Gehalt [%]	Massenverlust [g]	Massenabtrag [mm/a]
0	0,074	4,5
0,6	0,193	5,8
3	0,237	8,9
15	0,221	9,6

In weiterer Folge wurde der Einfluss der Salzkonzentration auf die Schutzwirkung von Inhibitoren untersucht. Auf eine Prüfung des Inhibitors CK337 wurde aufgrund seiner bereits mangelhaften Schutzwirkung in destilliertem Wasser verzichtet. Die Versuche wurden zuerst mit einer Konzentration von 0.6 % NaCl durchgeführt. Abbildung 76 zeigt die Ergebnisse der Inhibitoren CK929, RN518 und CRW9220 bei einer Dosierung von 30 ppm. In der Abbildung sind zusätzlich die vorher ermittelten Massenverluste ohne Zugabe von Salz als rote Linie vermerkt. Bei alle Inhibitoren bewirkt die Zugabe von Salz eine Erhöhung der Abtragsrate. Die Abtragsrate des Inhibitors CK929 zeigt dabei eine stärkere Zunahme als jene der Inhibitoren RN518 und CRW9220. Abbildung 77 zeigt die Ergebnisse bei einer Inhibitor dosierung von 100 ppm. Bei den Versuchen ohne Salz konnten alle drei Inhibitoren bei dieser Konzentration vollständige Schutzwirkung erreichen. Bei der Zugabe von Salz weisen die Rohre einen geringen Massenverlust auf, der wiederum im Falle des Inhibitors CK929 deutlich erhöht gegenüber den Inhibitoren RN518 und CRW9220 ist.



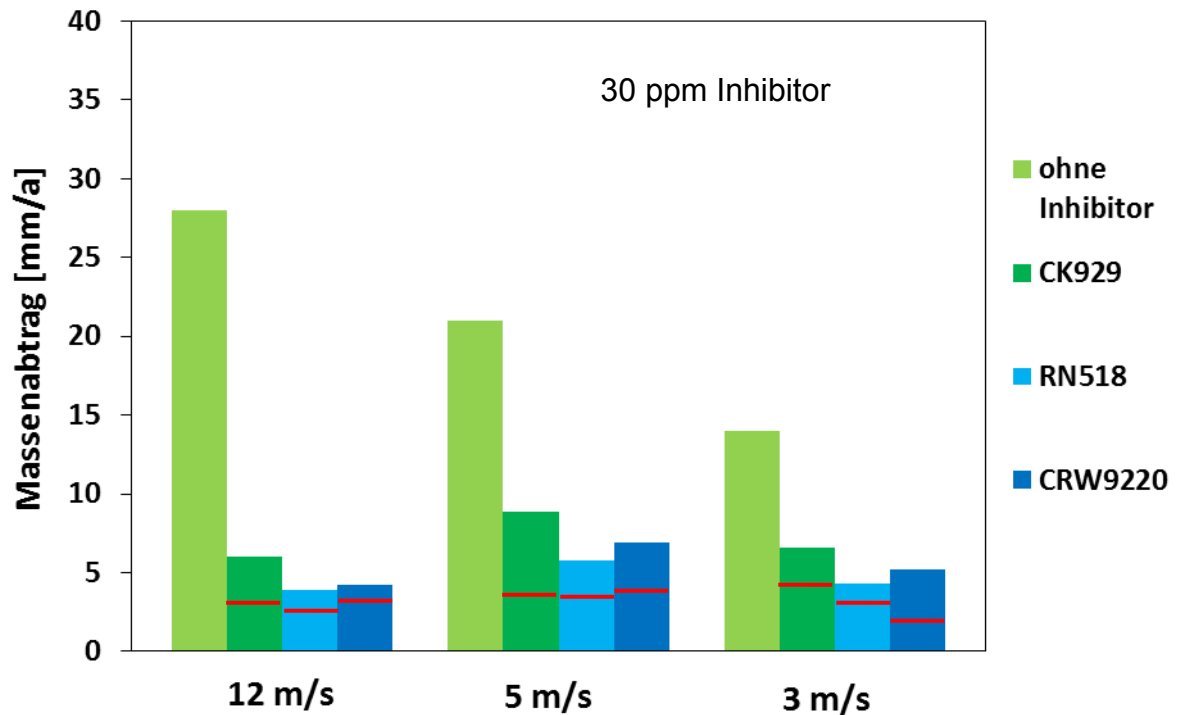


Abbildung 76: Abtragsraten der Flow Loop Versuche bei Zugabe von 0.6% NaCl bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, 30 ppm Inhibitor

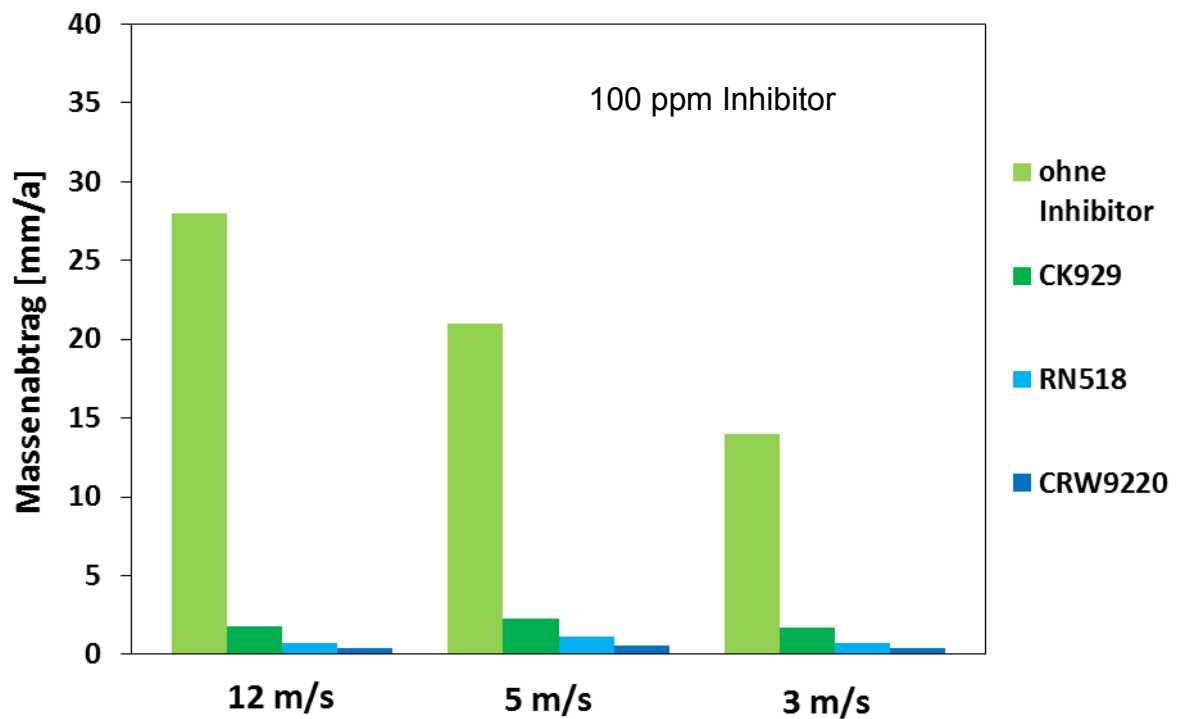


Abbildung 77: Abtragsraten der Flow Loop Versuche bei Zugabe von 0.6% NaCl bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, 100 ppm Inhibitor

Zusätzlich zu der gravimetrischen Auswertung der Rohrproben erfolgte die Beurteilung der Korrosionscoupons. Der Vorteil der Coupons liegt auch darin, dass nicht nur die Angriffstiefe bestimmt werden kann, sondern auch Informationen über die Ausbildung des Korrosionsangriffes gewonnen werden können. Abbildung 78 stellt die Coupons von zwei Versuchen mit dem Inhibitor CK929 (Dosierung 30 ppm) mit und ohne Salzzugabe gegenüber. Wie schon durch die Resultate vorhin bestätigt, steigert die Zugabe von Salz den Materialabtrag. Außerdem kommt es zu einer Änderung der Art des Korrosionsangriffes. Während es bei der Probe ohne Salz zu einem geringen gleichförmigen Korrosionsangriff im Bereich der Wasserphase kommt, führt die Zugabe von Salz zu einem stark in die Tiefe gehenden, lokalen Angriff. In Abbildung 79 ist ein vergrößerter Ausschnitt des mit Salz geprüften Coupons als Realbild zu sehen. Es liegt ein loch- bzw. teilweise muldenförmig ausgeprägter Korrosionsangriff vor.

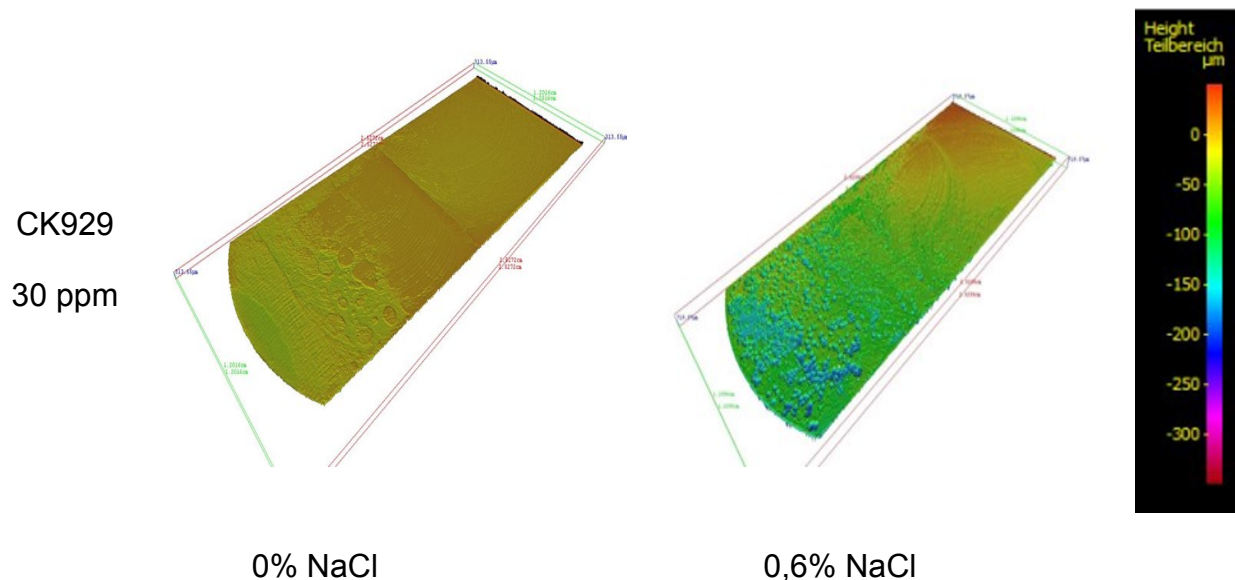


Abbildung 78: Vergleich der Korrosionscoupons, geprüft mit Inhibitor CK929 mit und ohne Zugabe von Salz, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, 30 ppm Inhibitor

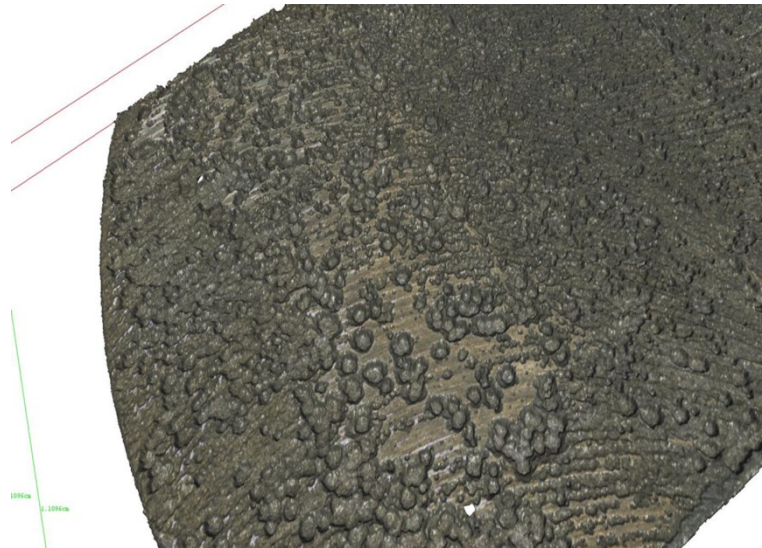


Abbildung 79: Realbildausschnitt eines geprüften Coupons, C-Stahl L80-1, 0,6% NaCl, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, 30 ppm Inhibitor CK929

In der Abbildung 80 sind die geprüften Coupons der Inhibitoren CK929, RN518 und CRW9220 gegenübergestellt. Die linke Seite der Abbildung zeigt die Coupons geprüft bei einer Inhibitordosierung von jeweils 30 ppm. Die teilweise stark ausgeprägten Farbunterschiede und Verläufe sind auf die Probenverarbeitung und Präparation zurückzuführen und sollten eine untergeordnete Rolle bei der Betrachtung spielen. Für die Auswertung von Relevanz sind dagegen, die lokal in die Tiefe gehenden Löcher. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl die Tiefe als auch die Häufigkeit der Löcher in der Reihenfolge CK929, RN518 und CRW9220 abnehmen. Während bei der Verwendung des Inhibitors CK929 ein ausgeprägter Angriff mit Korrosionslöchern vorliegt, schützt der Inhibitor CRW9220 die Oberfläche fast vollständig und es sind nur vereinzelte Löcher vorhanden. Bei einer Steigerung der Inhibitordosierung auf 100 ppm (Abbildung rechte Seite) reduziert sich der Angriff bei allen Inhibitoren. So ist eine Dosierung von 100 ppm bei den Inhibitoren RN518 und CRW9220 ausreichend um einen lokalen Korrosionsangriff fast vollständig zu vermeiden. Im Gegensatz dazu liegen bei Inhibitor CK929 auch bei einer erhöhten Dosierung noch deutlich erkennbare lokale Angriffsstellen vor. Die Häufigkeit und die Tiefe sind aber reduziert im Vergleich zur Dosierung mit 30 ppm.

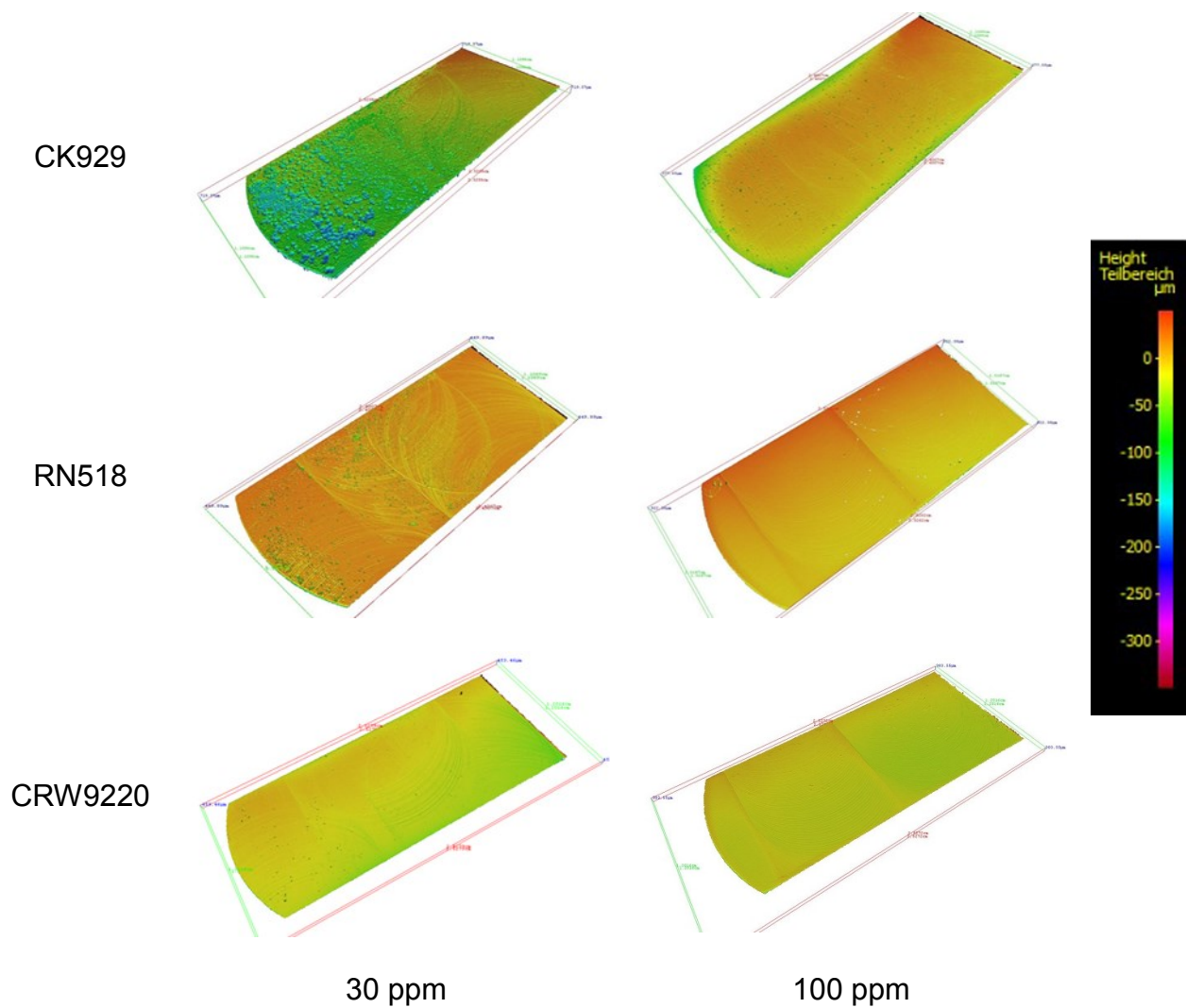


Abbildung 80: Vergleich der Korrosionscoupons, geprüft mit den Inhibitoren CK929, RN518 und CRW9220 unter Zugabe von 0,6% NaCl, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h,

In den Tabellen 12 und 13 sind alle ausgewerteten Daten tabellarisch zusammengefasst. Die Übersicht zeigt abermals die Notwendigkeit einer optischen Auswertung der Flow Loop Versuche bei einer Verwendung von Salzlösung. Eine alleinige gravimetrische Auswertung der Proben kann zu einer falschen Interpretation der Ergebnisse führen und den vorhandenen Korrosionsangriff irrtümlich als unbedenklich ausweisen.

Tabelle 12: Massenabtragsraten der Coupons, berechnet aus der größten Angriffstiefe, 3m/s, C-Stahl L80-1, 0,6% NaCl, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

Bezeichnung	max. Angriffstiefe [ $\mu\text{m}$ ]	Massenabtrag [mm/a]
CK929 30 ppm	250	30,4
CK929 100 ppm	85	10,3
RN518 30ppm	105	12,8
RN518 100ppm	19	2,2
CRW9220 30ppm	75	9,1
CRW9220 100ppm	12	1,3

Tabelle 13: Gravimetrisch bestimmte Massenabtragsraten der Coupons, Bezugsfläche ist die tatsächlich korrodierte Fläche, bestimmt mittels 3D-Mikroskop, 3m/s, C-Stahl L80-1, 0,6% NaCl, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

Bezeichnung	Massenverlust [g]	Massenabtrag [mm/a]
CK929 30 ppm	0,08	3,2
CK929 100 ppm	0,038	1,5
RN518 30ppm	0,035	1,4
RN518 100ppm	0,005	0,2
CRW9220 30ppm	0,025	1
CRW9220 100ppm	0,006	0,2

Versuche mit höheren Salzkonzentrationen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da bei ersten Versuchen mit 3% NaCl Leckagen infolge von Korrosionsangriff auftraten und die Versuche abgebrochen werden mussten. Bei der ursprünglichen Konstruktion der Anlage war eine dauerhafte Prüfung mit Salzen nicht vorgesehen. Einige Teile der Anlage sind aus einer Aluminiumlegierung gefertigt, die unter diesen Bedingungen nicht beständig sind und zu einem dauerhaften Druckverlust durch Leckagen führen. Das Hauptrohrsystem der Anlage besteht aus den rostfreien Stählen 304L und 316L. Auch bei diesen Werkstoffen kann von keiner dauerhaften Beständigkeit unter den Prüfbedingungen gesprochen werden. Auch eine versuchsweise Reduzierung der Prüftemperatur auf 60°C konnte keine Verbesserung erzielen.

## 4.5 Einfluss von Sand

Der Einfluss von Sandpartikel auf die Inhibitorschutzwirkung wurde mit der Jet Impingementzelle untersucht. Aufgrund der eingeschränkten Versuchskapazität wurden für diese Versuche nur die Inhibitoren CK929 und RN518 ausgewählt. Um die Reproduzierbarkeit der Versuche gewährleisten zu können wurden einige Versuche mehrmalig durchgeführt. In Abbildung 81 und Tabelle 14 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die maximale Schwankungsbreite kann für diese Versuche mit  $\pm 10\%$  angegeben werden.

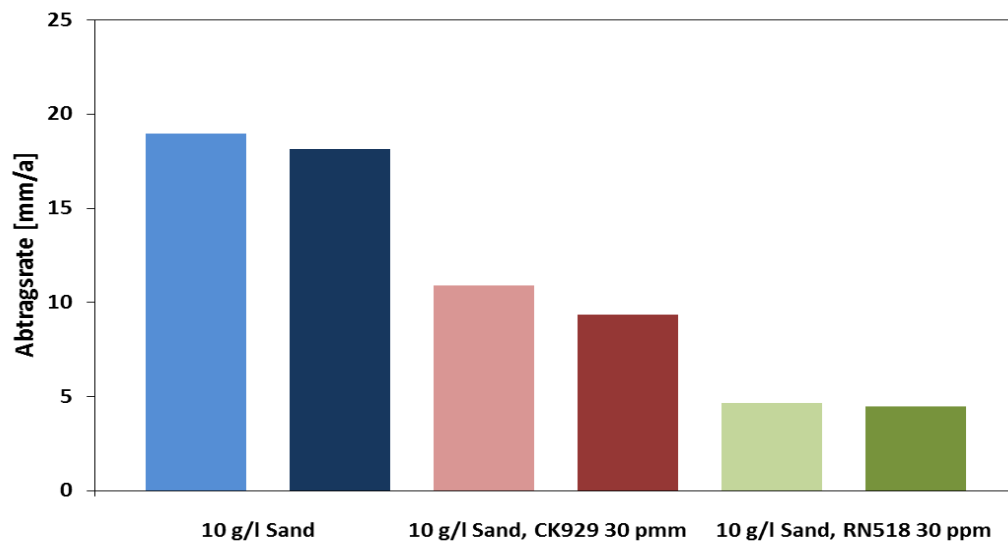


Abbildung 81: Reproduzierbarkeit von Versuchen in der Jet Impingement Versuchsanlage, Abtragsraten aus dem Massenverlust, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Auftreffwinkel 30°, v=30 m/s

Tabelle 14: Analyse der Reproduzierbarkeit der Jet Impingement Versuche

Parameter	Abtragsrate aus dem Massenverlust [mm/a]	Standardabweichung [%]
30°, 10 g/l Sand	19,0	2
	18,1	
30°, 10 g/l Sand, 30 ppm Inhibitor CK929	10,9	8
	9,3	
30°, 10 g/l Sand, 30 ppm Inhibitor RN518	4,7	2
	4,5	

Als Inhibitor dosierung wurde für diese Versuche 30 ppm festgelegt. Der Wert erschien in Anbetracht der vorangegangenen Untersuchungen als sinnvoll. Um den Einfluss der Zugabe von Sand zu untersuchen, wurden alle Versuche mit und ohne Sandzugabe durchgeführt und dann miteinander verglichen. Die Auswertung erfolgte sowohl gravimetrisch als auch mittels 3D-Mikroskopie zur Bestimmung der maximalen Angriffstiefe. Als Sandmenge wurde entsprechend praktischer Anwendungen 10 g/l gewählt.

Abbildung 82 und 83 zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Messungen, ausgewertet mit beiden Methoden. Die berechneten Massenverluste aus den gemessenen Abtragstiefen liegen ungefähr um den Faktor 2 höher als die gravimetrisch bestimmten Werte. Bei den Versuchen ohne Inhibitor zeigt sich bei der gravimetrischen Auswertung eine 20%ige Steigerung der Abtragsrate bei einer Zugabe von Sand. Bei der Auswertung des maximalen Abtrags tritt diese Steigerung nicht auf, da die Zugabe von Sand eine Aufweitung des Prüfstrahles bewirkt und dadurch die lokale Angriffstiefe im Brennpunkt geringer ist. Die Ergebnisse der Versuche mit Inhibitor zeigen keine Verschlechterung der Schutzwirkung bei Zugabe von Sand. Unabhängig von der Zugabe von Sand weist Inhibitor RN518 bei einer Dosierung von 30 ppm eine bessere Schutzwirkung als Inhibitor CK929 auf.

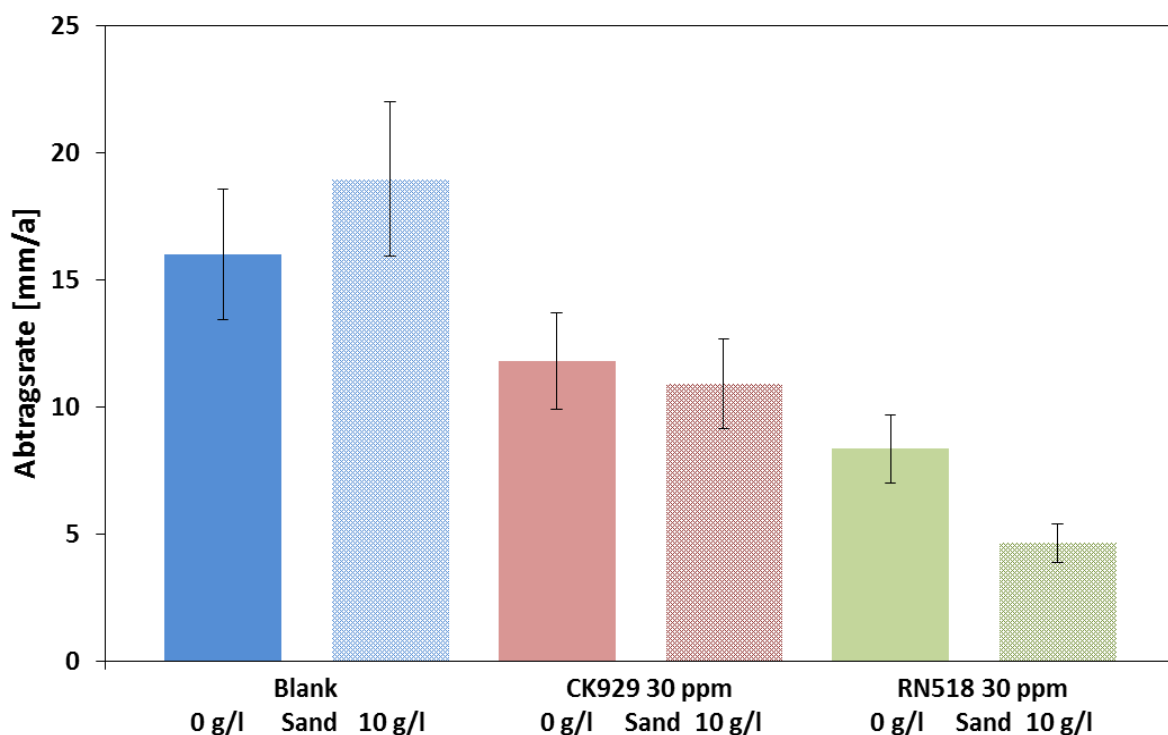


Abbildung 82: Abtragsrate aus dem Massenverlust in Anwesenheit von Inhibitoren und 10g/l Sand, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Auftreffwinkel 30°, v=30 m/s

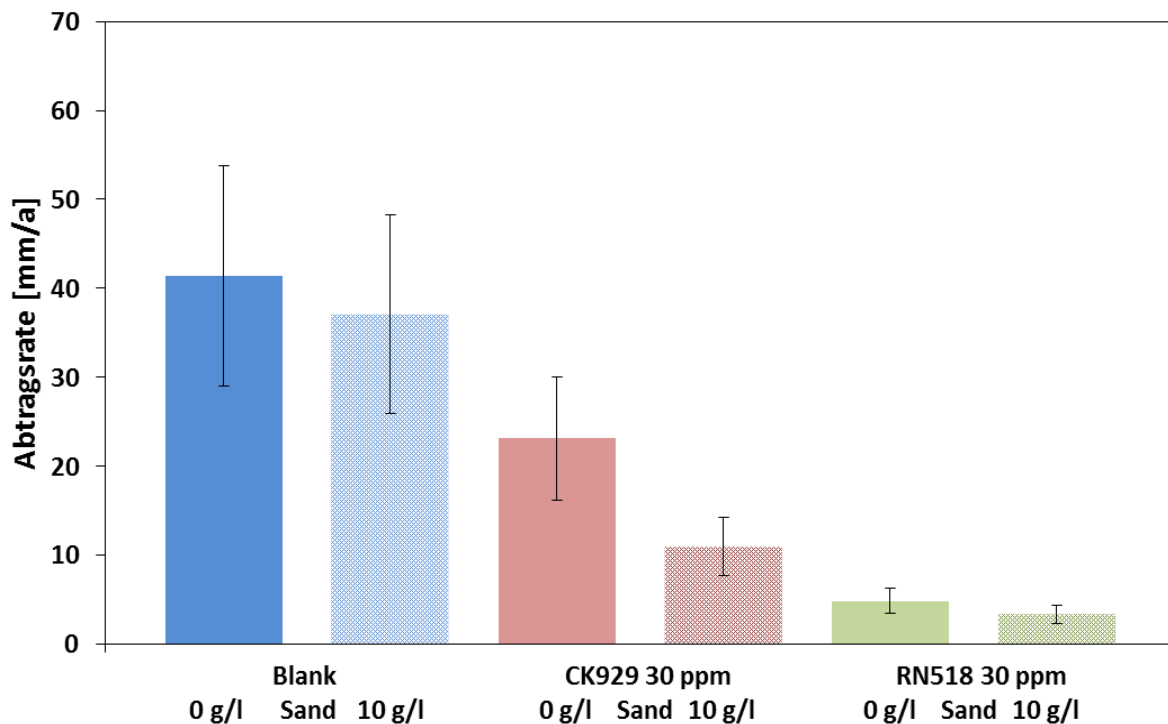


Abbildung 83: Abtragsrate, bestimmt aus der maximalen Angriffstiefe, in Anwesenheit von Inhibitoren und 10g/l Sand, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Auftreffwinkel 30°, v=30 m/s

Im Rahmen der 3D-mikroskopischen Untersuchungen wurden Oberflächenbilder der geprüften Proben aufgenommen (Realbilder und Falschfarbenbilder). Die aufgenommenen Bilder in den Abbildung 84 bis 86 geben die Ergebnisse wieder. Bei den Versuchen ohne Inhibitor ist der Materialabtrag in der Auftreffzone (Auftrittspunkt des Prüfstrahles) sehr deutlich auszumachen. Die Zugabe von Sand bewirkt aufgrund der Verbreiterung des Strahles eine Verringerung der Angriffstiefe im Zentrum. Die Zugabe der Inhibitoren vermindert signifikant die Tiefe des Materialabtrags in der Auftreffzone. Bei Inhibitor RN518 lässt sich fast kein Abtrag in der Auftreffzone nachweisen. Ein Materialabtrag tritt nur außerhalb der Auftreffzone auf, was für eine schlechte Verteilung des Inhibitors sprechen könnte. Die Zugabe von Sand bewirkt bei beiden Inhibitoren keine nennenswerte Veränderung.



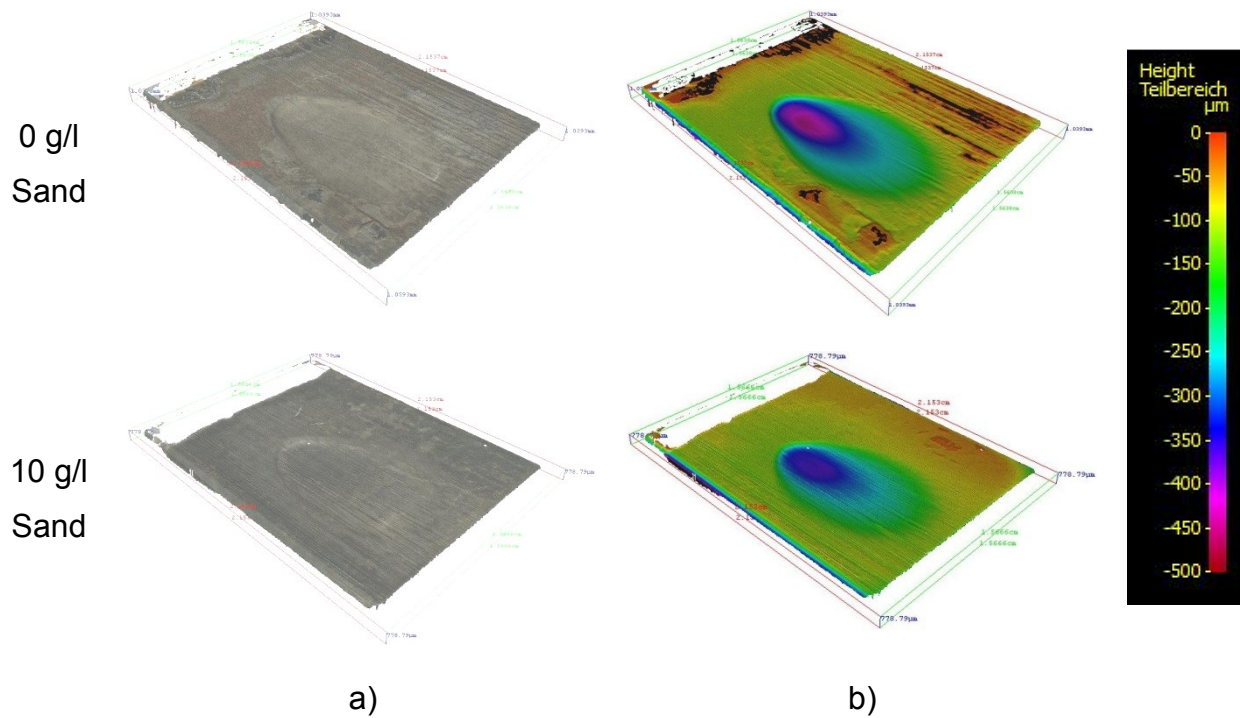


Abbildung 84: 3D-Oberflächenbilder der Proben aus C-Stahl L80-1 mit bzw. ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Auftreffwinkel 30°, v=30 m/s, kein Inhibitor

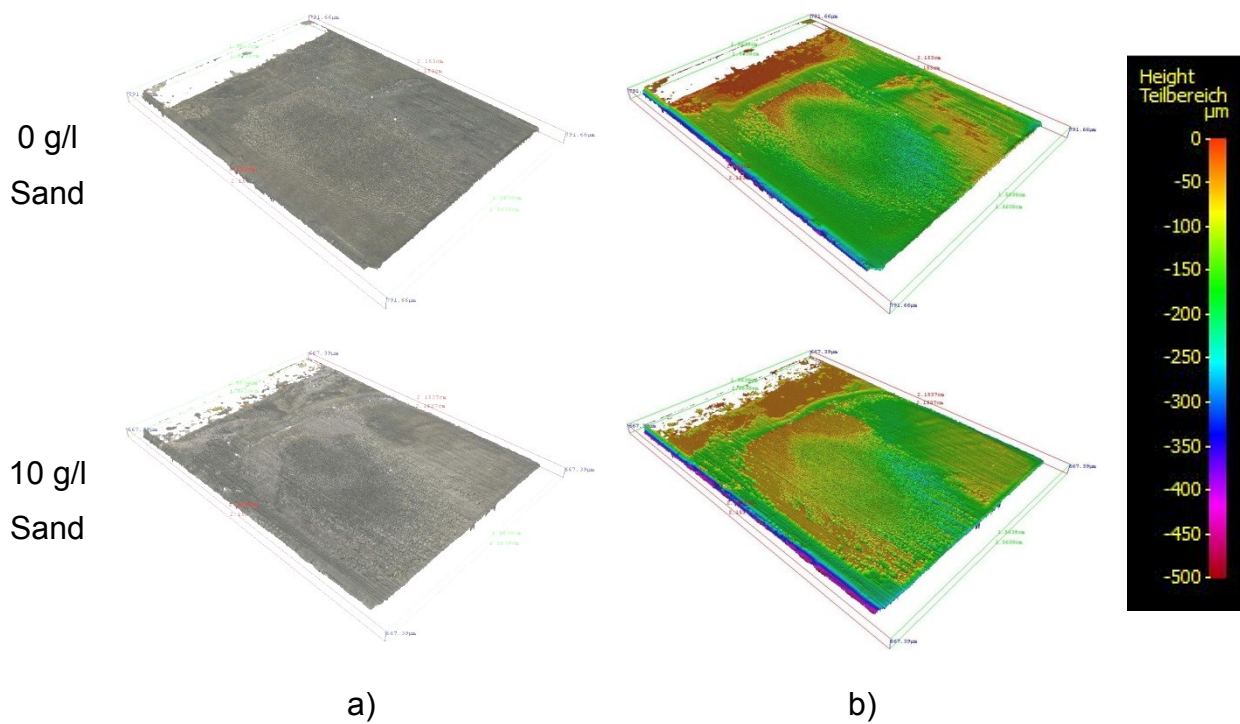


Abbildung 85: 3D-Oberflächenbilder der Proben aus C-Stahl L80-1 mit Inhibitor CK929 30 ppm, mit bzw. ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Auftreffwinkel 30°, v=30 m/s

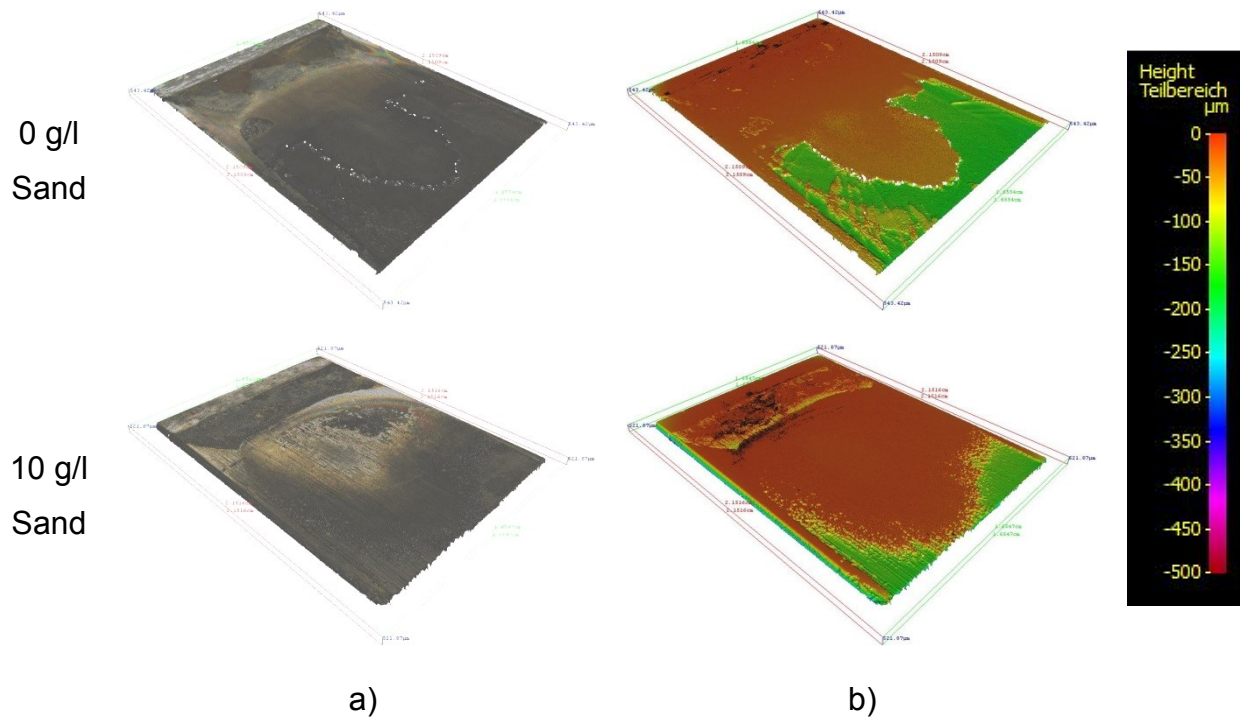


Abbildung 86: 3D-Oberflächenbilder der Proben aus C-Stahl L80-1 mit Inhibitor RN518 30 ppm, mit bzw. ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72h, Auftreffwinkel 30°, v=30 m/s

## 4.6 Elektrochemische Untersuchungen

Für die 4 ausgewählten Inhibitoren wurde das Ruhepotential über einen Zeitraum von 72 Stunden gemessen. Die Zugabe der Inhibitoren erfolgte nach 5- minütiger Messung des Ruhepotentials der Probe. Alle 4 Inhibitoren verschieben nach ihrer Zugabe das Potential zu höheren Werten (Abbildung 87). Der Potentialshift beträgt bei den Inhibitoren CK929, RN518 und CRW9220 ungefähr 70 mV. Der öllösliche Inhibitor CK337 zeigt eine geringere Potentialerhöhung von zirka 40 mV. Betrachtet man den Potentialverlauf über die 72 Stunden bleiben die Potentiale bei den wasserlöslichen Inhibitoren nach ihrer Zugabe annähernd konstant. Dagegen zeigt der Inhibitor CK337 nach kurzfristig erfolgter Potentialerhöhung einen Potentialabfall mit der Zeit und erreicht nach 72 Stunden ungefähr wieder den Wert des Ausgangspotentials.

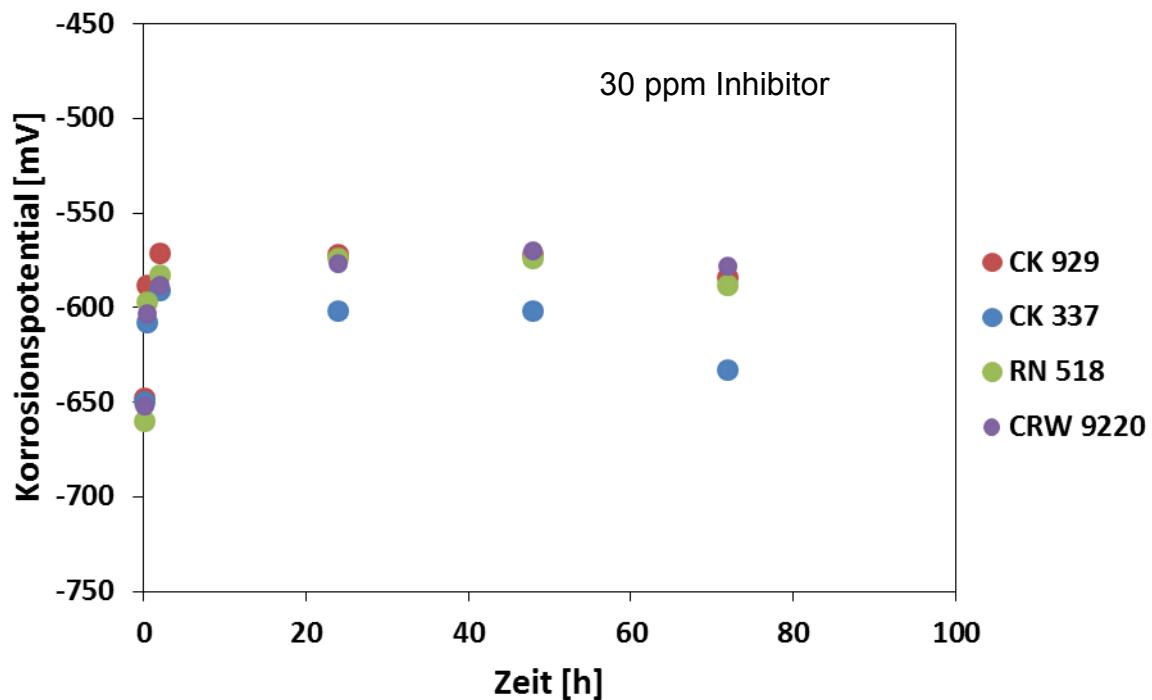


Abbildung 87: Verlauf des Korrosionspotentials des C-Stahl L80-1 nach Zugabe der 4 Inhibitoren mit einer Dosierung von 30 ppm, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>

Parallel zu der Messung des Potentialverlaufes wurde die Korrosionsstromdichte mittels LPR-Messung bestimmt. Vor der Zugabe der Inhibitoren erfolgte eine Bestimmung der Korrosionsstromdichte von einer uninhibierten Metallprobe. Nach Zugabe der Inhibitoren zeigen alle Proben einen Abfall der Korrosionsstromdichte innerhalb kürzester Zeit (Abbildung 88). Bei den drei wasserlöslichen Inhibitoren fällt der Korrosionsstrom auf sehr geringe Werte (rund  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) und die Proben zeigen keinen erkennbaren Korrosionsangriff. Die Korrosionsstromwerte für Inhibitor CK337 liegen um den Faktor 5 bis 10 über den Werten der anderen Inhibitoren. Zusätzlich verringert sich die Schutzwirkung des Inhibitors mit der Zeit und die Korrosionsstromdichte steigt wieder auf ihr ursprüngliches Level. Bei den wasserlöslichen Inhibitoren bleibt die Korrosionsstromdichte über den gesamten Zeitraum von 72 Stunden auf einem konstant niedrigen Niveau.

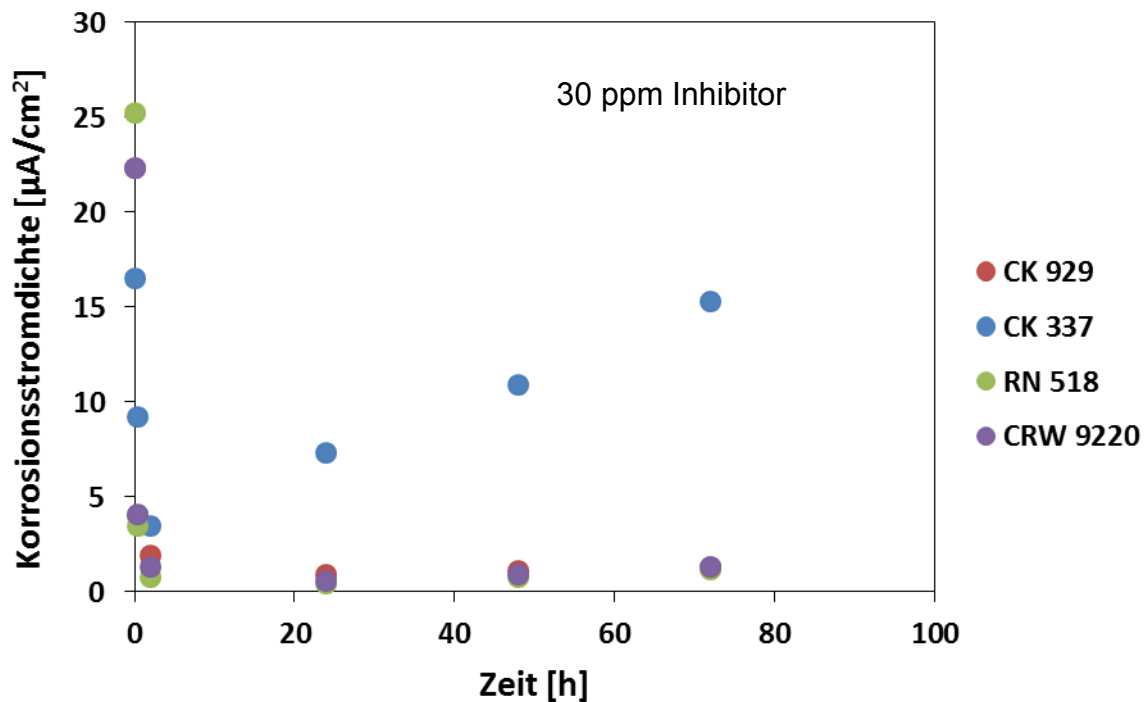


Abbildung 88: Korrosionsstromdichten der Stahlproben L80-1 nach Zugabe der 4 Inhibitoren mit einer Dosierung von 30 ppm, bestimmt mittels LPR-Messung, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>

Im Rahmen der elektrochemischen Versuche war es auch möglich den Einfluss von höheren Salzkonzentrationen (3 und 15 %) zu untersuchen, da dieser Versuchsaufbau keine Einschränkungen in dieser Hinsicht aufweist. Zuerst wurden für alle untersuchten Salzkonzentrationen, Werte ohne Inhibitorzugabe von den Stahlproben ermittelt. Die Ergebnisse bestätigen wiederum, dass eine Konzentration von 3% NaCl am aggressivsten ist (Abbildung 89). Die Korrosionsstromdichte der Stahlprobe in 3% NaCl Lösung ist um den Faktor 10 größer als bei einer salzfreien Lösung.

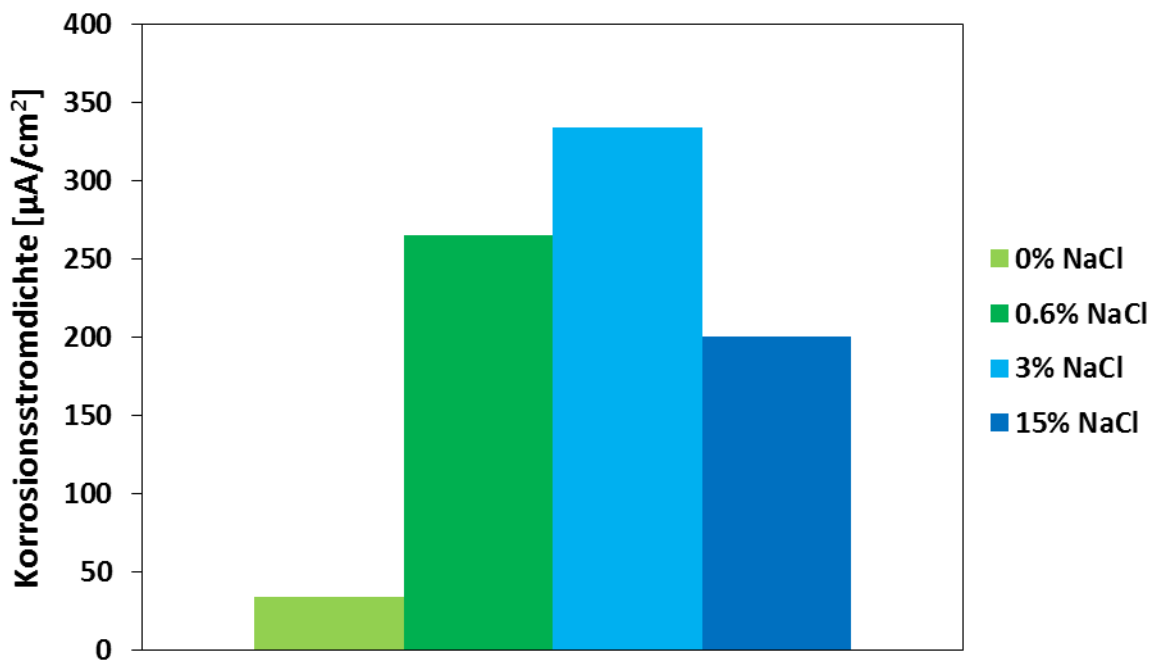


Abbildung 89: Einfluss der Salzkonzentration auf die Korrosionsstromdichte einer Stahlproben L80-1 , 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, kein Inhibitor

Um den Einfluss der Salzkonzentration auf die Inhibitorschutzwirkung beurteilen zu können, wurden an Lösungen mit den 4 Inhibitoren LPR-Messungen bei unterschiedlicher Salzkonzentration durchgeführt. Als Inhibitorkonzentration wurde 30 ppm verwendet. In den Abbildung 90 bis 93 sind die Messergebnisse für Lösungen mit den 4 Inhibitoren als Funktion der Salzkonzentration wiedergegeben. Die beiden Inhibitoren RN518 und CRW9220 zeigen bei der Zunahme der NaCl-Konzentration nur eine geringfügige Erhöhung der Korrosionsrate. Beide Inhibitoren sind trotz des hohen Salzgehalts in der Lage den Korrosionsstrom deutlich zu reduzieren. Die Schutzwirkung des Inhibitor CK929 wird dagegen deutlich stärker von der Zugabe von Salz beeinflusst. Bei hohen Salzkonzentrationen von 3 und 15 % steigt die Korrosionsstromdichte stark an.

Im Falle des öllöslichen Inhibitors CK337 pendeln sich die Korrosionsraten mit der Zeit im Bereich der Korrosionsrate der ohne Inhibitor geprüften Proben ein, unabhängig von der Salzkonzentration. Wie schon in den vorherigen Versuchen gesehen, erreicht Inhibitor CK337 bei dieser Dosierung keine Schutzwirkung.

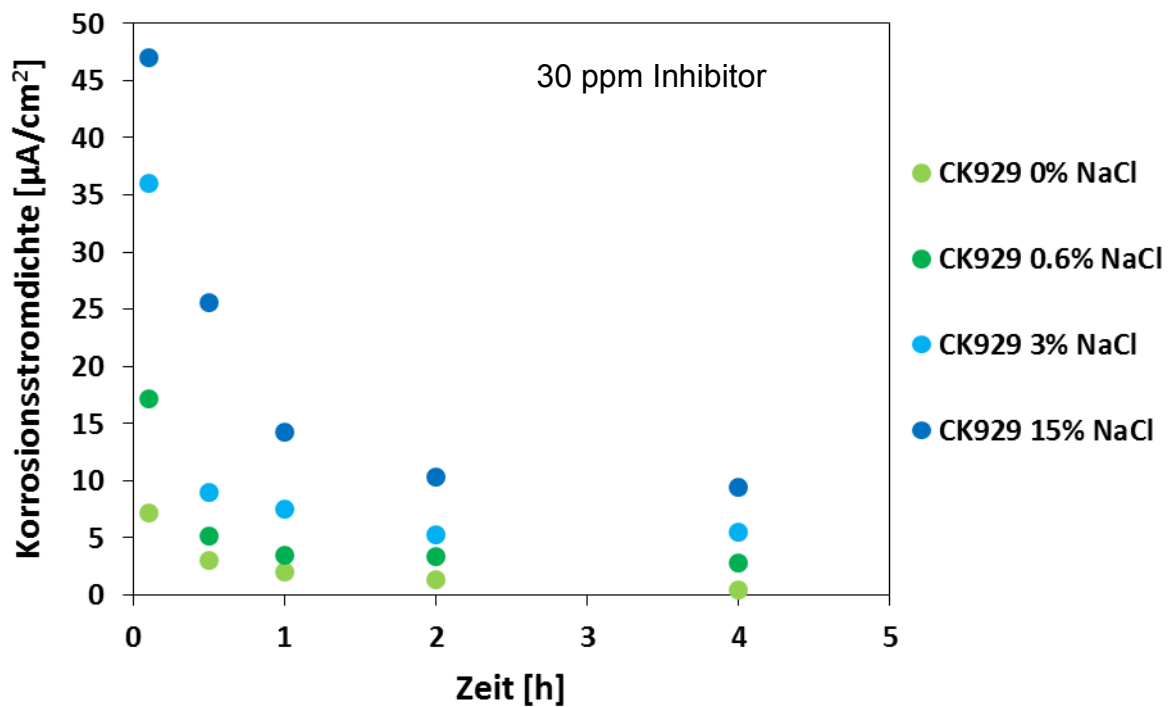


Abbildung 90: Einfluss der Salzkonzentration auf die Korrosionsstromdichte einer Stahlprobe L80-1 unter Anwesenheit des Inhibitors CK929, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, Inhibitorkonzentration 30 ppm

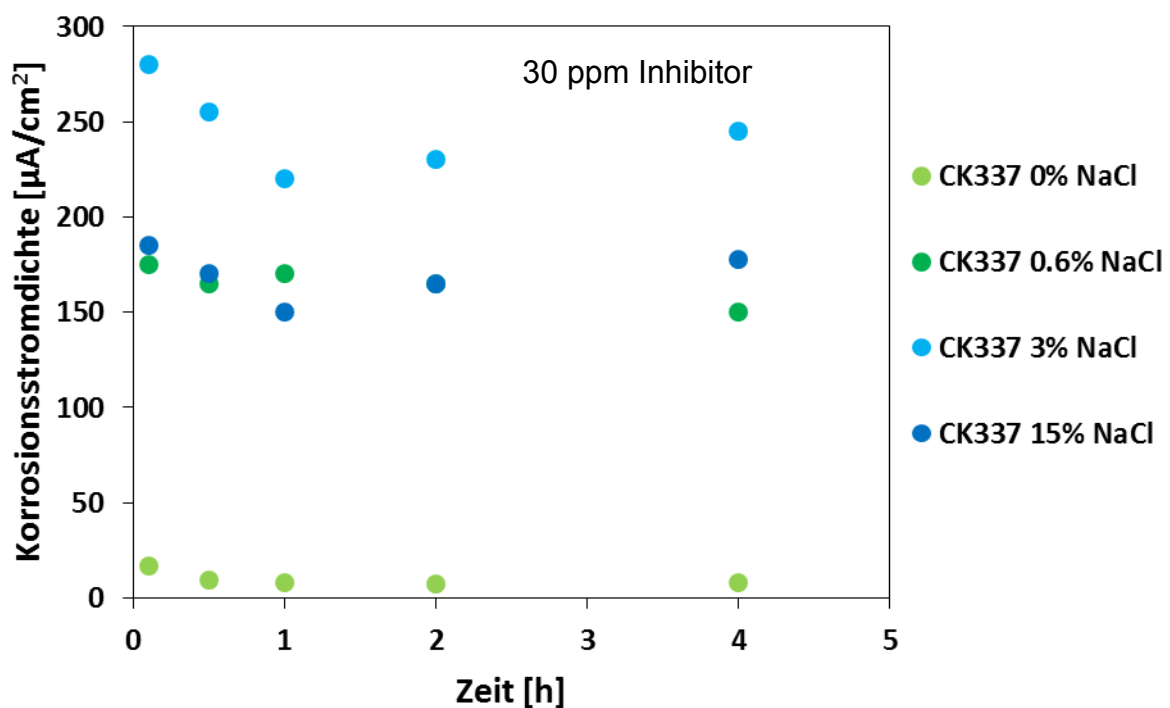


Abbildung 91: Einfluss der Salzkonzentration auf die Korrosionsstromdichte einer Stahlprobe L80-1 unter Anwesenheit des Inhibitors CK337, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, Inhibitorkonzentration 30 ppm

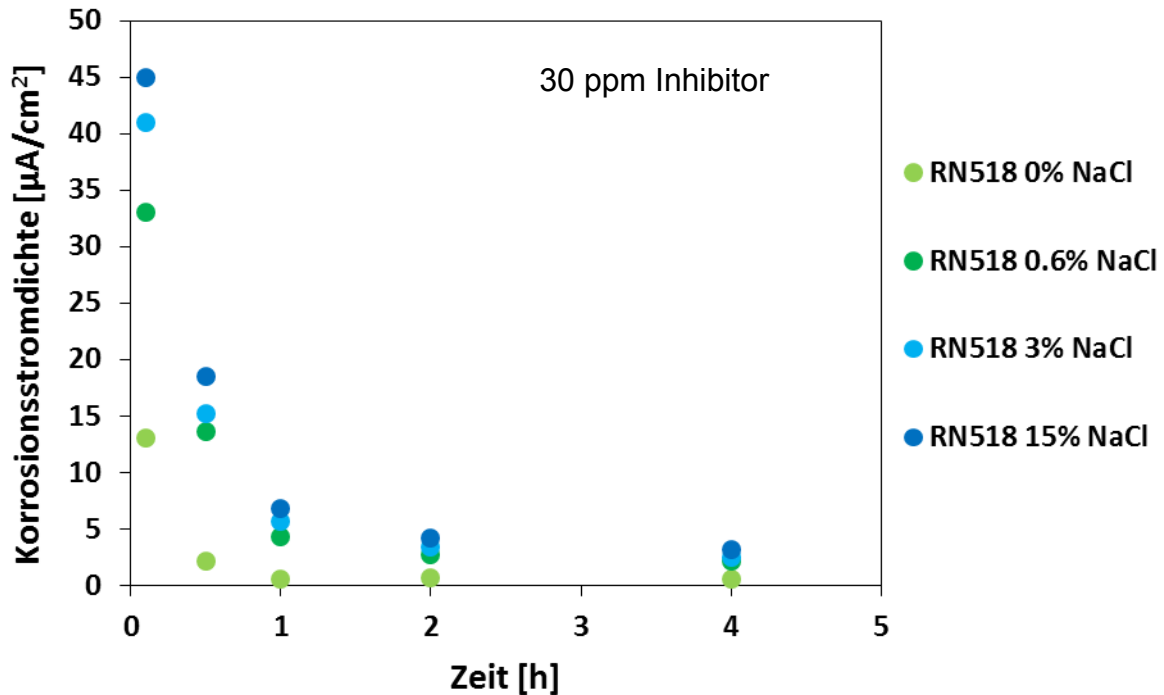


Abbildung 92: Einfluss der Salzkonzentration auf die Korrosionsstromdichte einer Stahlprobe L80-1 unter Anwesenheit des Inhibitors RN518, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, Inhibitorkonzentration 30 ppm

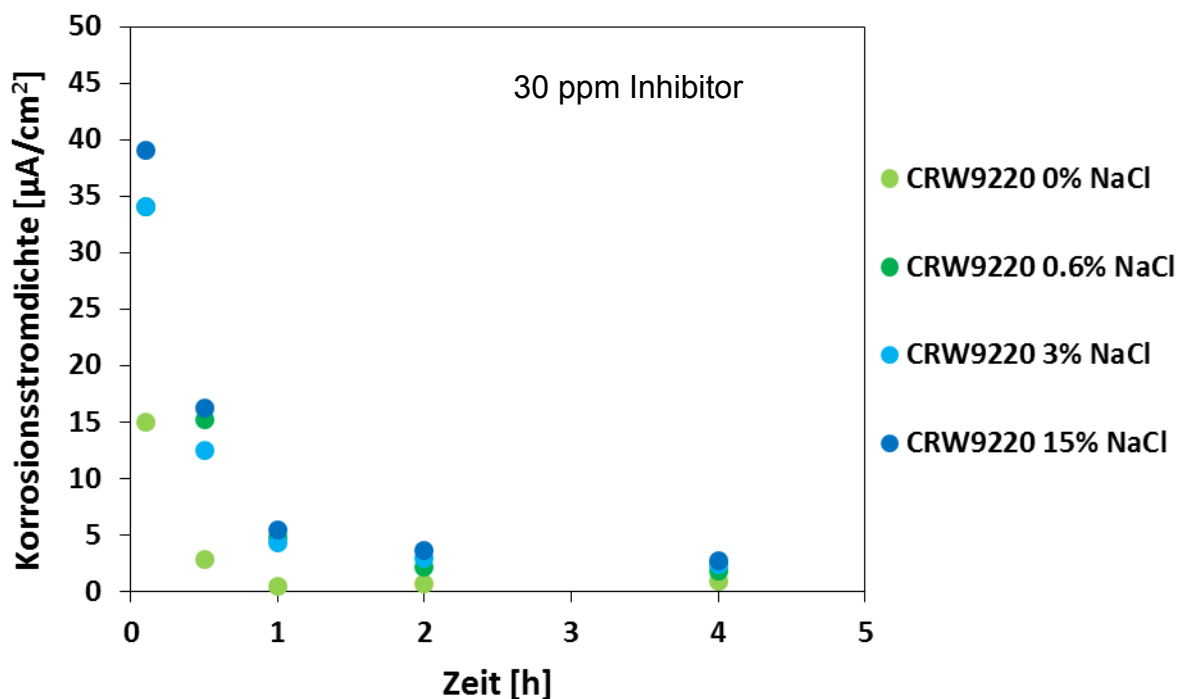


Abbildung 93: Einfluss der Salzkonzentration auf die Korrosionsstromdichte einer Stahlprobe L80-1 unter Anwesenheit des Inhibitors CRW9220, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, Inhibitorkonzentration 30 ppm

Als dritte elektrochemische Methode wurden EIS-Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden nach einer 60-minütigen Messung des Ruhepotentials gestartet. Die Versuche wurden sowohl ohne als auch mit Salz durchgeführt. Die Konzentration wurde mit 3% NaCl gewählt. Die Inhibitor dosierung erfolgte wiederum mit 30 ppm.

Abbildung 94 zeigt die gemessenen Kurven ohne Salz. Die Messergebnisse der wasserlöslichen Inhibitoren (CK929, RN518 und CRW9220) zeigen die Ausbildung eines Halbkreises, was für das Vorhandensein einer Schichtstruktur an der Oberfläche spricht. Die erzielten Realwiderstandswerte liegen zwischen 7 und 10 K $\Omega$  und sind stark von der Leitfähigkeit der Lösung abhängig. Deshalb können diese drei Inhibitoren unter diesen Bedingungen als gleichwertig betrachtet werden und können eine Barrierewirkung erzielen. Die Kurve des Inhibitors CK337 zeigt einen unterschiedlichen Verlauf, verglichen mit allen anderen. Es kommt bei der Anwesenheit dieses Inhibitors zu keiner Ausbildung einer geschlossenen Schutzschicht auf der Probenoberfläche.

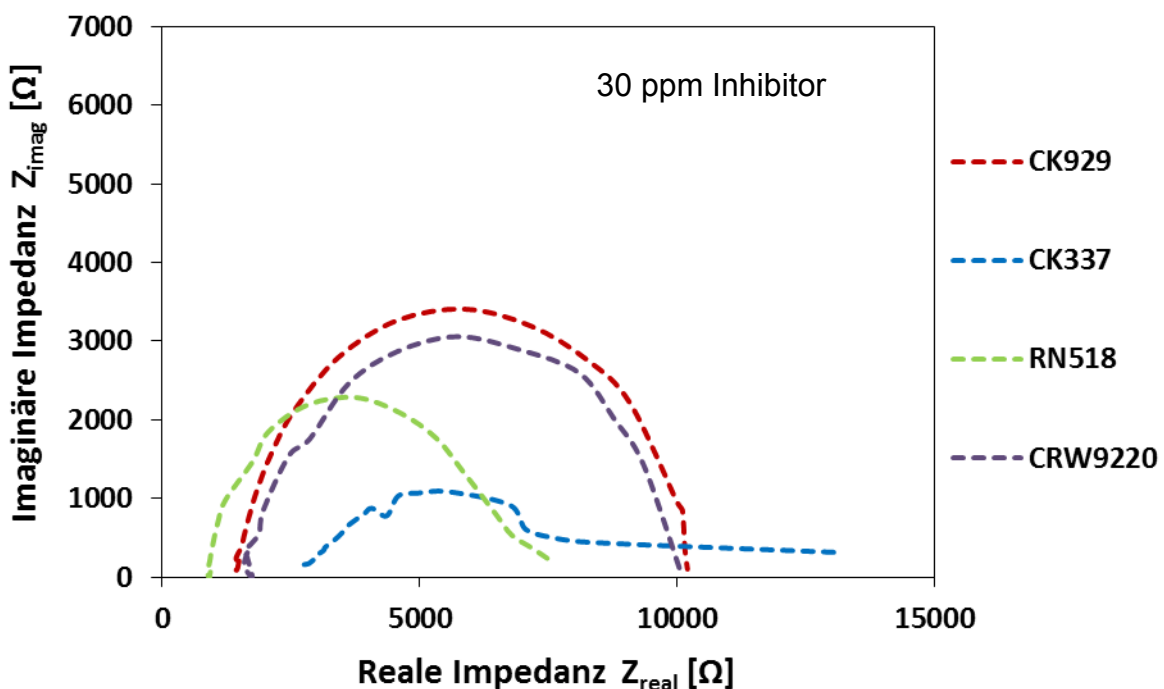


Abbildung 94: Nyquist-Plot von von Stahlproben L80-1 unter Zugabe von 30 ppm Inhibitor, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, kein Salz, 1 bar CO<sub>2</sub>,

Die Zugabe von 3% NaCl verändert die Resultate (Abbildung 95). Grundsätzlich steigert die Zugabe von NaCl die Leitfähigkeit der Prüflösung, was mit einer Abnahme der Impedanz einhergeht. Bei den wasserlöslichen Inhibitoren treten bei Zugabe von Salz klar erkennbare Unterschiede auf. Während die Inhibitoren RN518 und CRW9220 eine



Schicht mit einem Realwiderstand von über 600 Ohm aufbauen, ist die Barrierewirkung des Inhibitors CK929 deutlich schlechter. Die Zugabe von Chlorid führt zu einer Beeinträchtigung der Schutzwirkung des Inhibitors CK929. Beim Inhibitor CK337 ist überhaupt keine nennenswerte Impedanzerhöhung, folglich auch keine Schutzwirkung, erkennbar.

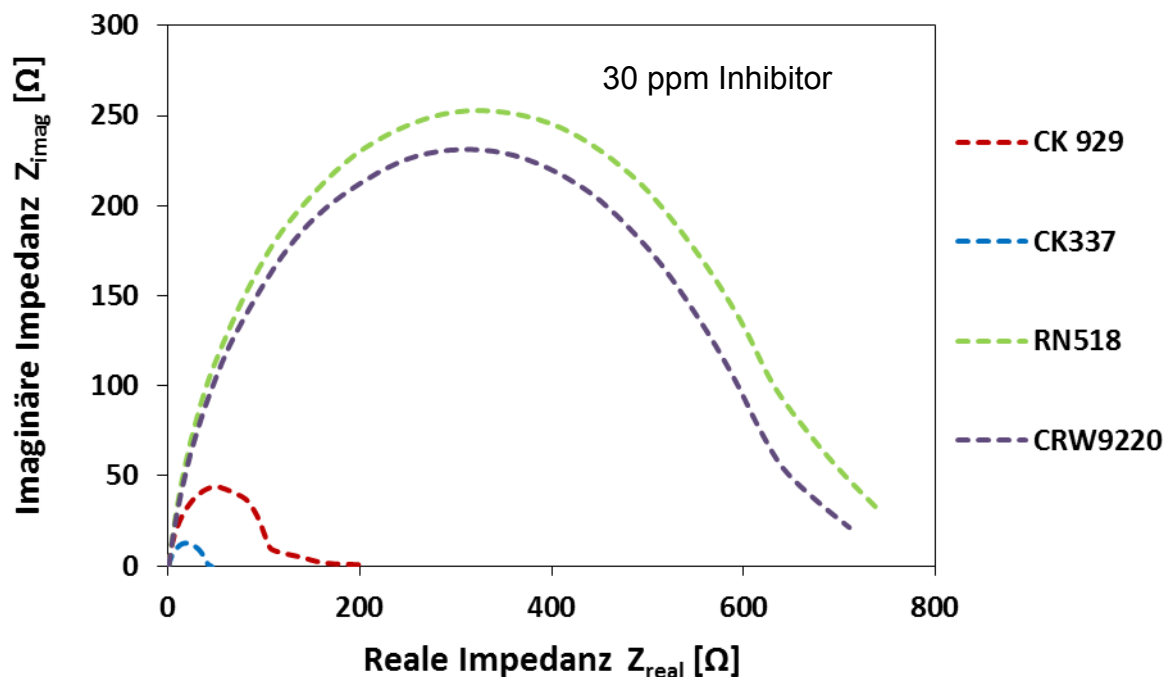


Abbildung 95: Nyquist-Plot von von Stahlproben L80-1 unter Zugabe von 30 ppm Inhibitor, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 3% NaCl, 1 bar CO<sub>2</sub>

## 4.7 Lösungsverhalten von Inhibitoren

Um die Eigenschaften der Löslichkeit und die Phasenverteilung von Inhibitoren beurteilen zu können wurden Partitioning-Versuche durchgeführt. Dabei wird die Verteilung eines Inhibitors zwischen Öl- und Wasserphase bestimmt. Es wurden 500 ml Öl und 500 ml Wasser verwendet. Die Inhibitor dosierung wurde mit 100 ppm bezogen auf die Gesamtflüssigkeitsmenge gewählt. Die Verteilung der Inhibitoren zwischen den Phasen wurde nach Versuchsablauf durch Messung der Konzentration des Inhibitors in der Wasserphase bestimmt. Abbildung 96 zeigt die durch Restinhibitorbestimmung gemessenen Konzentrationen in der Wasserphase. Bei denen, als wasserlöslich ausgewiesen Inhibitoren, kommt es zu einer Anreicherung der Inhibitormoleküle in der wässrigen

Phase. Alle drei Inhibitoren zeigen ähnlich hohe Konzentrationen und liegen fast ausschließlich in der Wasserphase vor. Im Gegensatz dazu liegt der öllösliche Inhibitor CK337 in der Wasserphase nur in geringer Konzentration vor.

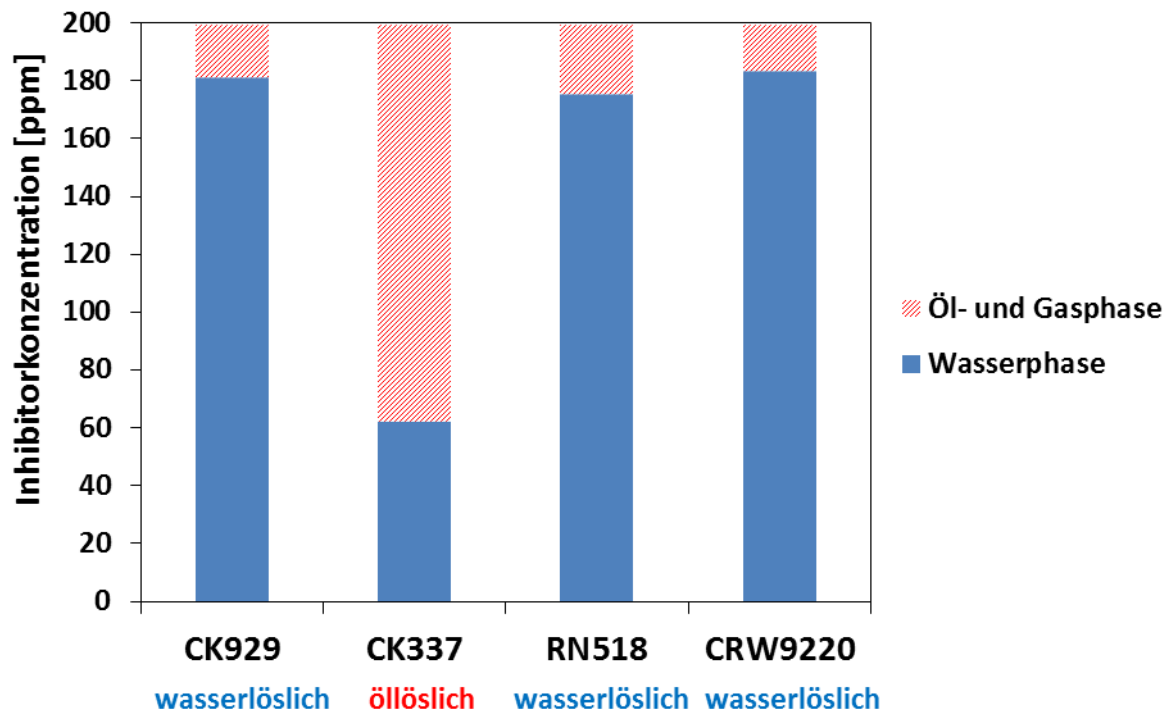


Abbildung 96: Verteilung der 4 Inhibitoren, bestimmt in der Wasserphase, zwischen Öl- und Wasserphase (500ml Öl, 500ml Wasser) nach Zugabe von 100 ppm Inhibitor bezogen auf die Gesamtflüssigkeitsmenge von einem Liter, 80°C, 1 bar CO<sub>2</sub>

## 4.8 CMC-Konzentration

Zur Ermittlung der kritischen Mizellenkonzentration aller 4 Inhibitoren wurde die Oberflächenspannung einer Lösung bei unterschiedlicher Inhibitorkonzentration gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 97 gezeigt. Als CMC-Wert kann jene Inhibitorkonzentration angenommen werden, ab welcher die Oberflächenspannung auch bei weiterer Inhibitorzugabe konstant bleibt. Die Messungen wurden in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur mittels Tensiometer durchgeführt. Bei den drei wasserlöslichen Inhibitoren gibt es jeweils eine bestimmte Konzentration ab der die Oberflächenspannung annähernd konstant bleibt. Bei den Inhibitoren RN518 und CRW9220 liegt die CMC bei zirka 40 ppm. Bei Inhibitor CK929 liegt sie etwas höher bei rund 50 ppm. Der

öllösliche Inhibitor CK337 zeigt ein anderes Verhalten. Bei Zugabe dieses Inhibitors wird die Oberflächenspannung auch bereits bei kleinsten Mengen auf einen konstant, niedrigen Wert gedrückt. Da die Löslichkeit dieses Inhibitors im Wasser sehr schlecht ist, agglomerieren die Moleküle bereits bei kleinsten Mengen und bilden Mizellen.

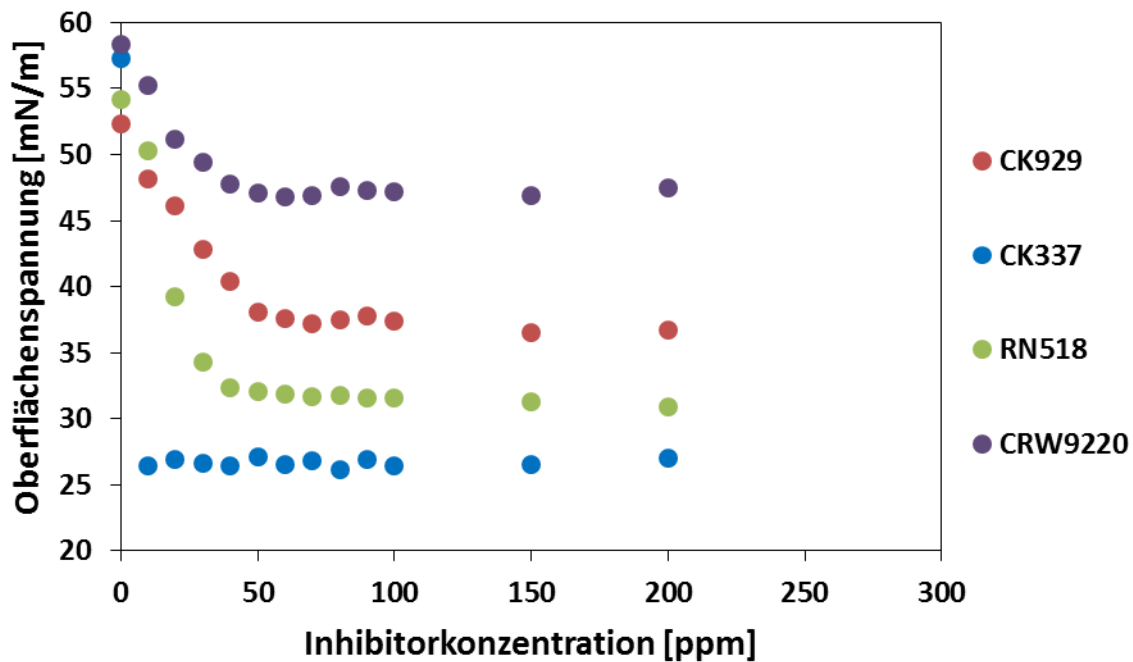


Abbildung 97: Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung abhängig von der zugegebenen Inhibitorkonzentration, Raumtemperatur, dest. H<sub>2</sub>O, pH 6,7

In weiterer Folge wurden dieselben Messungen in wässriger Lösung mit 3% NaCl durchgeführt um den Einfluss von Salz auf die CMC zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 98 dargestellt. Die Zugabe von Salz verschiebt die Oberflächenspannung generell zu geringeren Werten. Die CMC der wasserlöslichen Inhibitoren wird ebenfalls zu geringfügig niedrigeren Werten verschoben. Durch das gewählte Konzentrationsintervall von 10 ppm ist eine genaue Festlegung nur bedingt möglich. Eine Tendenz ist jedoch bei allen drei Inhibitoren zu erkennen. Beim öllöslichen Inhibitor ergab sich keine Veränderung.

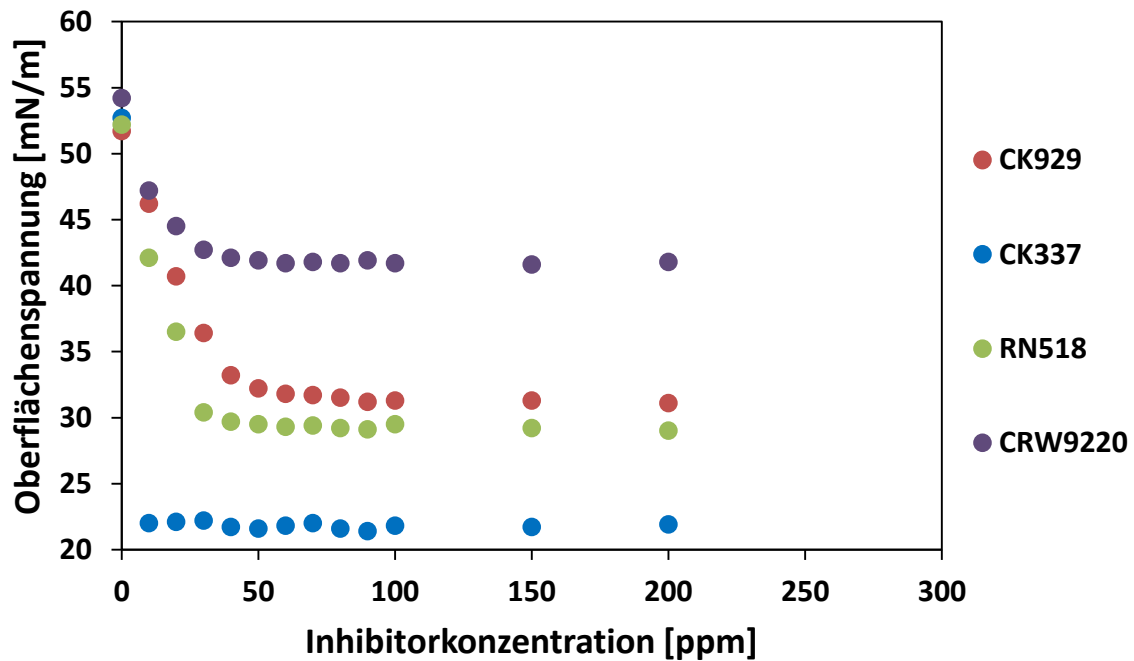


Abbildung 98: Oberflächenspannung einer wässrigen, salzhaltigen Lösung abhängig von der zugegebenen Inhibitorkonzentration, Raumtemperatur, dest. H<sub>2</sub>O, 3% NaCl, pH 6,4

Da bei dieser Prüfanordnung keine CO<sub>2</sub>-Spülung möglich war, jedoch auch der pH-Wert einen möglichen Einfluss auf die CMC hat, wurde mit Hilfe der Zugabe von HCl der pH-Wert der Lösung auf 4 abgesenkt. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Abbildung 99 zusammengefasst. Alle drei wasserlöslichen Inhibitoren zeigen eine leichte Verschiebung der CMC zu höheren Werten, wenn sich der pH-Wert der Lösung verringert. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sowohl die Zugabe von Salz als auch eine pH-Wert Reduzierung auf 4 nur eine geringe Änderung der CMC bewirken.

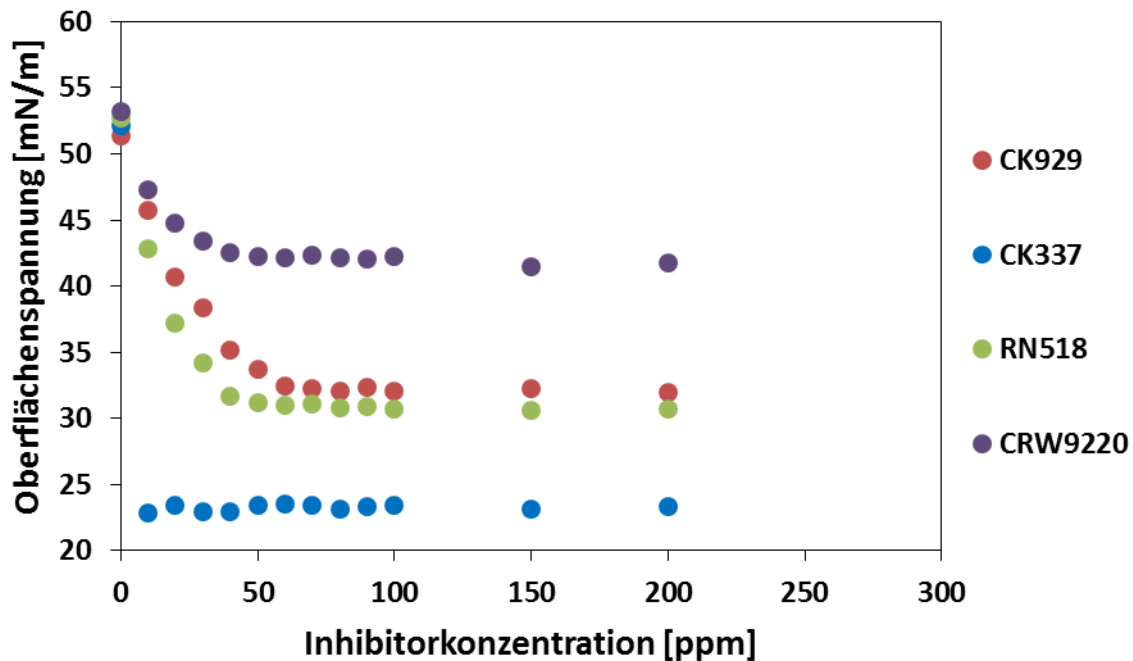


Abbildung 99: Oberflächenspannung einer wässrigen, salzhaltigen Lösung abhängig von der zugegebenen Inhibitorkonzentration, Raumtemperatur, dest. H<sub>2</sub>O, 3% NaCl, pH 4 durch Zugabe von HCl

Basierend auf den Ergebnissen der Tensiometermessungen wurden LPR-Messungen mit ansteigenden Inhibitorkonzentrationen durchgeführt. Es wurden nur die drei wasserlöslichen Inhibitoren untersucht, da der öllösliche Inhibitor CK337 nahezu keine Schutzwirkung aufweist. Die LPR-Messungen wurden jeweils 30 min nach erfolgter Inhibitorzugabe durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 100 wiedergegeben. Alle drei Inhibitoren zeigen eine deutliche Abnahme des Korrosionsstromes mit ansteigender Inhibitorkonzentration. Tatsächlich scheint es für alle drei Inhibitoren eine Grenzkonzentration zu geben, ab Erreichen dieser die Schutzwirkung maximal wird. Diese gefundene Grenzkonzentration deckt sich sehr gut mit dem jeweils ermittelten CMC-Wert der Inhibitoren. Inhibitor RN518 und CRW9220 erreichen bereits bei einer Konzentration von 40 ppm eine sehr gute Schutzwirkung. Die Schutzwirkung des Inhibitors CK929 fällt schlechter aus, was sich in einer doppelt so hohen Korrosionsrate bei maximaler Dosierung von 100 ppm zeigt.

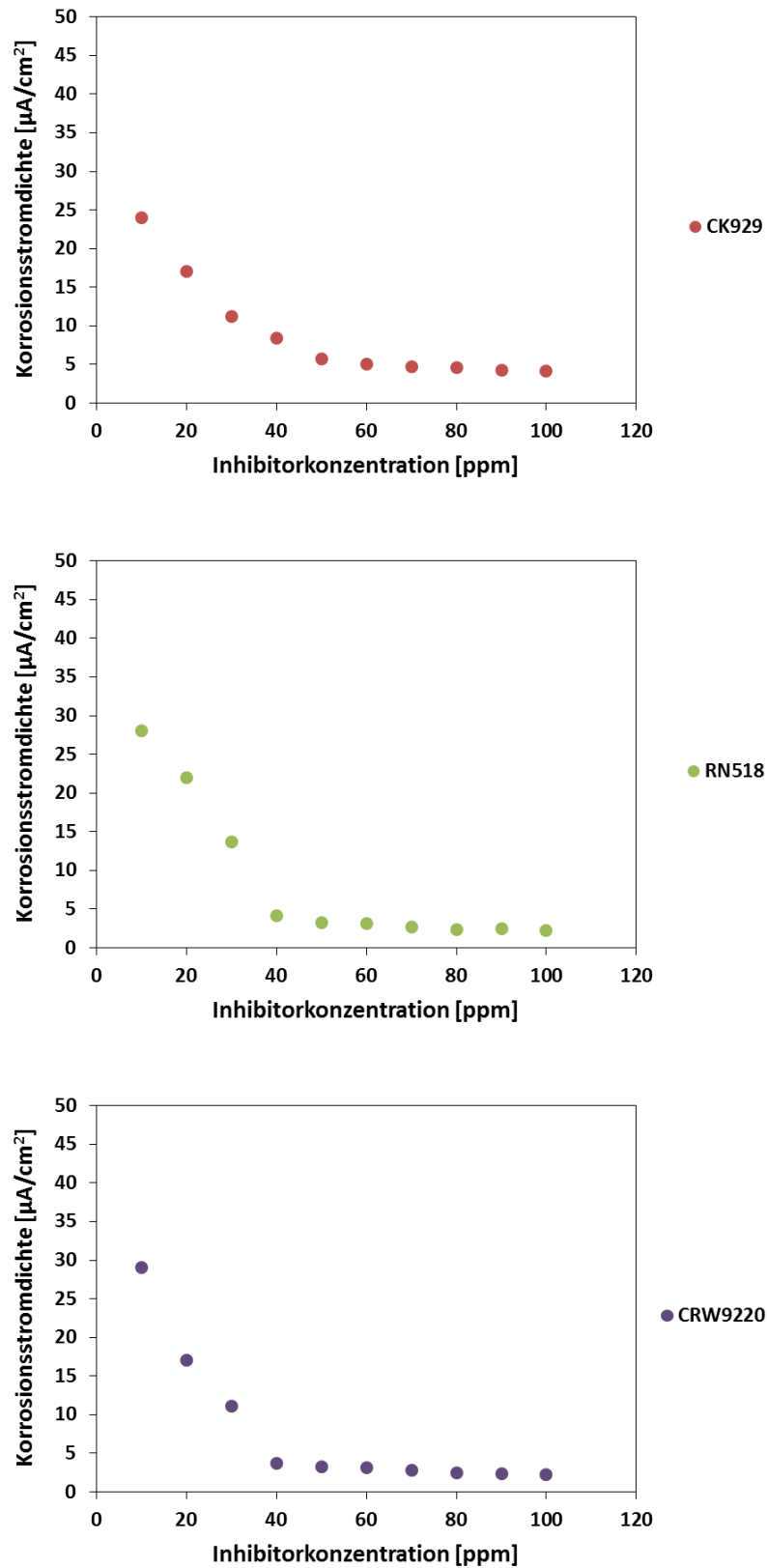


Abbildung 100: Korrosionsstromdichten des Werkstoffes L80-1 bei konzentrationsabhängiger Zugabe von 3 Inhibitoren, bestimmt mittels LPR-Messung, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, 3% NaCl

## 4.9 Ergebnisse der Versuchsinhibitoren

Um ein tieferes Verständnis des Aufbaues und der Wirkungsweise von Inhibitoren zu erhalten, wurden Versuche mit einfachen Inhibitorstrukturen durchgeführt. Die Beurteilung der Wirkungsweise wurde mit LPR-Messungen in 3% NaCl Lösung durchgeführt. Abbildung 101 zeigt die Resultate aller Versuchsinhibitoren. Die schwarz-strichlierte Linie repräsentiert die Abtragsrate einer uninhibierten Metallprobe. Erst bei einer sehr hohen Inhibitorkonzentration (5000 ppm) konnte eine Schutzwirkung festgestellt werden. Die primären Amine (blaue Balken) erzielen die besten Resultate. Innerhalb der Gruppe der Amine ist eine Abnahme der Korrosionsrate mit zunehmender Kettenlänge (Hexylamin C6 zu Dodecylamin C12) zu beobachten. Die Versuchsinhibitoren mit den tertiären Aminen zeigen deutlich schlechtere Wirkung und die Schutzrate nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Ebenfalls weist der Imidazolin-basierende Inhibitor keine gute Schutzwirkung auf. Dies ist wahrscheinlich auf die zu kurze Kohlenwasserstoffkette (4 C-Atome) zurückzuführen.

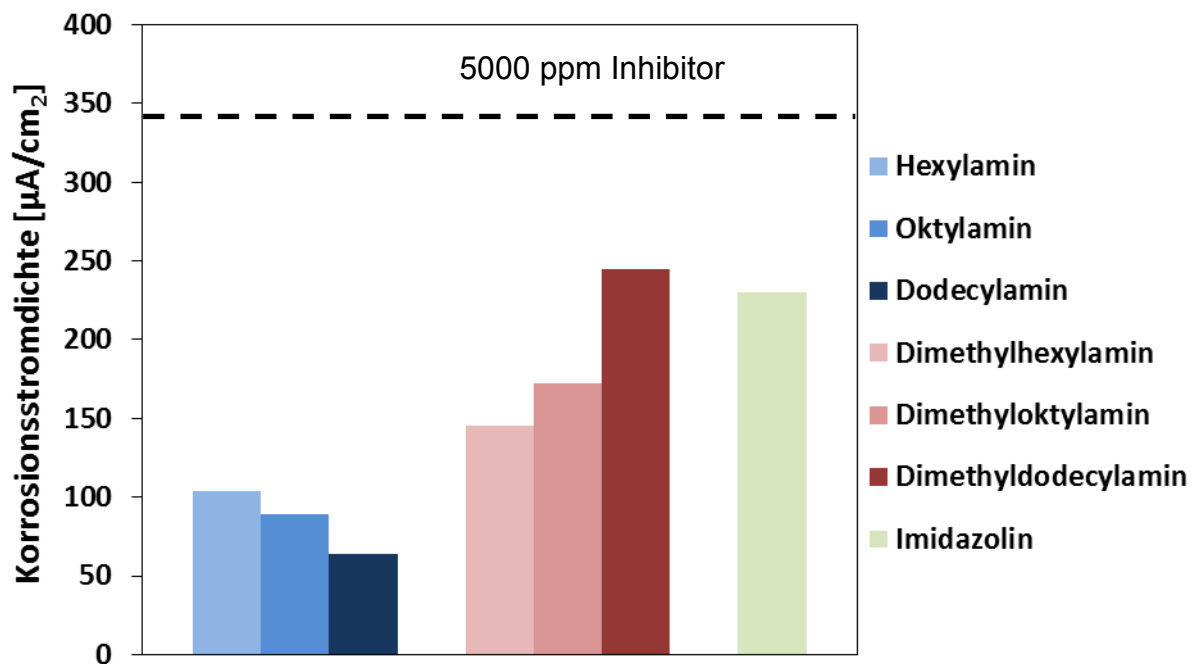


Abbildung 101: Korrosionsstromdichten der Versuchsinhibitoren, gemessen in 3% NaCl, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>, Inhibitor 5000 ppm

Generell muss festgehalten werden, dass diese Versuchsinhibitoren, verglichen mit kommerziell erhältlichen Korrosionsinhibitoren, deutlich schlechtere Ergebnisse liefern

und erst bei 100-facher Dosierung eine Wirkung zeigen. Anscheinend ist die Wirkungsweise von Inhibitoren, nicht nur an die oberflächenanlagernden Substanzen gebunden.

In weiterer Folge wurde versucht, durch aus der Literatur bekannte Zusatzstoffe, die Wirkung der Versuchsinhibitoren zu steigern. Es wurde Natriumthiosulfat (NTS) als Additiv ausgewählt und in unterschiedlichen Konzentrationen dem besten Versuchsinhibitor Dodecylamin zugegeben. Abbildung 102 zeigt die Ergebnisse der LPR-Messungen. Während ohne Natriumthiosulfat erst bei einer Inhibitordosierung von 5000 ppm eine Schutzwirkung erzielt werden konnte, reduziert sich die notwendige Konzentration des Inhibitors durch Zugabe von Natriumthiosulfat deutlich. Bei einer Dosierung von 1000 ppm werden durchaus akzeptable Korrosionsraten erreicht. Eine Dosierung von 30 ppm ist zu gering um eine ausreichende Schutzwirkung zu erzielen. Die besten Resultate werden bei einer Zugabe von 2% Natriumthiosulfat erreicht. Höhere Mengen reduzieren die Inhibitorwirkung dagegen wieder. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bereits eine geringe Zugabe eines Zusatzstoffes die Inhibitorwirkung dramatisch verbessern kann.

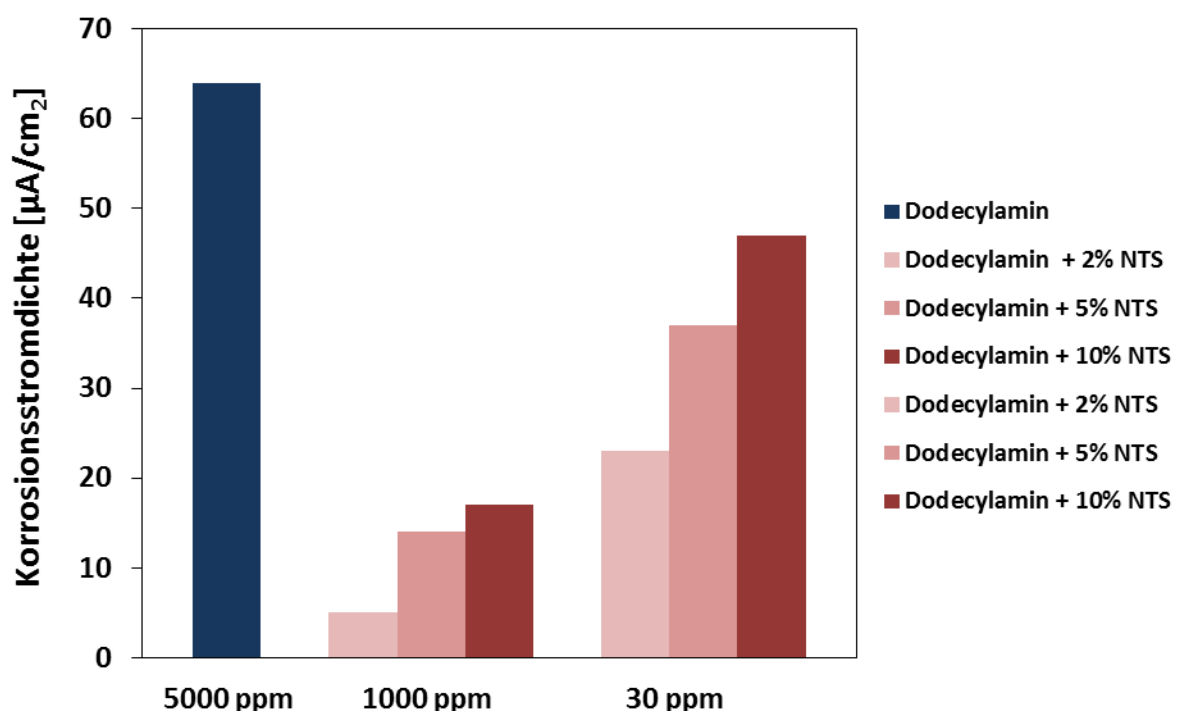


Abbildung 102: Korrosionsstromdichten des Versuchsinhibitors Dodecylamin mit Zugabe von unterschiedlichen Mengen von Natriumthiosulfat (NTS), gemessen in 3% NaCl, C-Stahl L80-1, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>



## 5. Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war es ein tiefergehendes Verständnis von Inhibitoren für den Einsatz in der Öl- und Gasindustrie zu erlangen. Dies impliziert einerseits die Untersuchung rein anwendungstechnischer Aspekte für den praktischen Einsatz von Inhibitoren als auch den Versuch einen Einblick in die Struktur und die Wirkungsweise von Inhibitoren zu erhalten. Im Bereich der technologischen Anwendungsparameter wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Punkte untersucht:

- Auswahl von Inhibitoren
- Einfluss der Geschwindigkeit
- Einfluss von Chloriden
- Einfluss von Sand
- Optimale Dosierrate

Anschließend werden einige Aspekte bezüglich der Strukturaufklärung und der Wirkungsweise von Inhibitoren diskutiert.

### Auswahl eines Inhibitors

Mittlerweile ist eine große Anzahl von Inhibitoren am Markt verfügbar, die aber deutliche Unterschiede in der Anwendung erzielen können. Deshalb ist es nötig größte Sorgfalt bei der Auswahl des Inhibitors walten zu lassen und den Inhibitor auf die jeweilige Anwendungssituation abzustimmen. Im mitteleuropäischen Raum weisen Öl- und Gaslagerstätten einen sehr hohen Wasseranteil auf, was spezielle Anforderungen an den Inhibitor stellt. In diesem Zusammenhang war es von zentraler Bedeutung zwischen öl- und wasserlöslichen Inhibitoren zu unterscheiden.

Bei den Auswahlversuchen wurden sowohl öl- als auch wasserlösliche Inhibitoren untersucht. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Versuch nur mit Wasserphase) zeigten die öllöslichen Inhibitoren nahezu keine Schutzwirkung während die wasserlöslichen Inhibitoren sehr gute Resultate bereits bei niedrigen Konzentrationen erreichten (Abbildung 103).

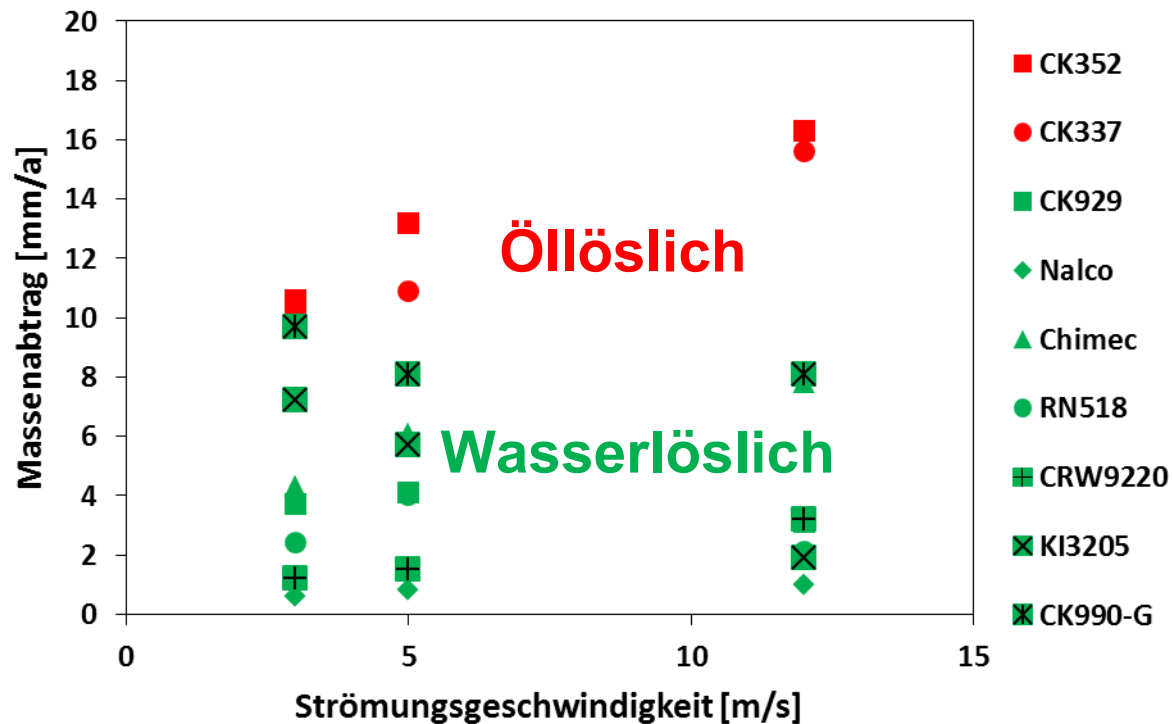


Abbildung 103: Vergleich der Massenverlusten von Stahlrohrproben L80-1 beim Einsatz von öl- und wasserlöslichen Inhibitoren mit einer Konzentration von 30 ppm bezogen auf die Flüssigphase, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

Beim Einsatz von Inhibitoren bei der Förderung aus Lagerstätten mit hohem Wasseranteil ist unbedingt der Einsatz eines wasserlöslichen Inhibitors erforderlich.

Ergänzend durchgeführte Partitioning-Versuche bestätigen ebenfalls, dass nur ein Bruchteil der Konzentration eines öllöslichen Inhibitors in der Wasserphase vorliegt und dadurch nur eine ungenügende Schutzwirkung erzielt werden kann.

### Einfluss der Geschwindigkeit

Durch eine ständige Steigerung der Förderrate als auch durch ein Absinken des Lagerstättendrucks in bestehenden Förderquellen erhöht sich die Fließgeschwindigkeit laufend, um höhere oder gleichbleibende Förderraten zu gewährleisten. Dies stellt besondere Anforderungen an den Korrosionsschutz. Deshalb wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Schutzwirkung von Inhibitoren untersucht. Abbildung 104 zeigt die Ergebnisse aller neun Inhibitoren, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Die schwarz strichlierte Linie in der Abbildung steht für den Massenverlust von ungeschützten Stahlrohrproben. Bei keinem der getesteten Inhibitoren kann eine eindeutige Abnahme der Effizienz mit zunehmender Geschwindigkeit nachgewiesen

werden. Die meisten Inhibitoren zeigen prüfanlagenbedingt sogar eine Abnahme des Massenabtrages mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit, was darin begründet ist, dass die Rohre mit der höchsten Geschwindigkeit am Beginn der Prüfstrecke positioniert sind und anfänglich nur dort die volle Konzentration an Inhibitor vorhanden ist. Die öllöslichen Inhibitoren konnten mangels Schutzwirkung in Bezug auf die Geschwindigkeit nicht beurteilt werden.

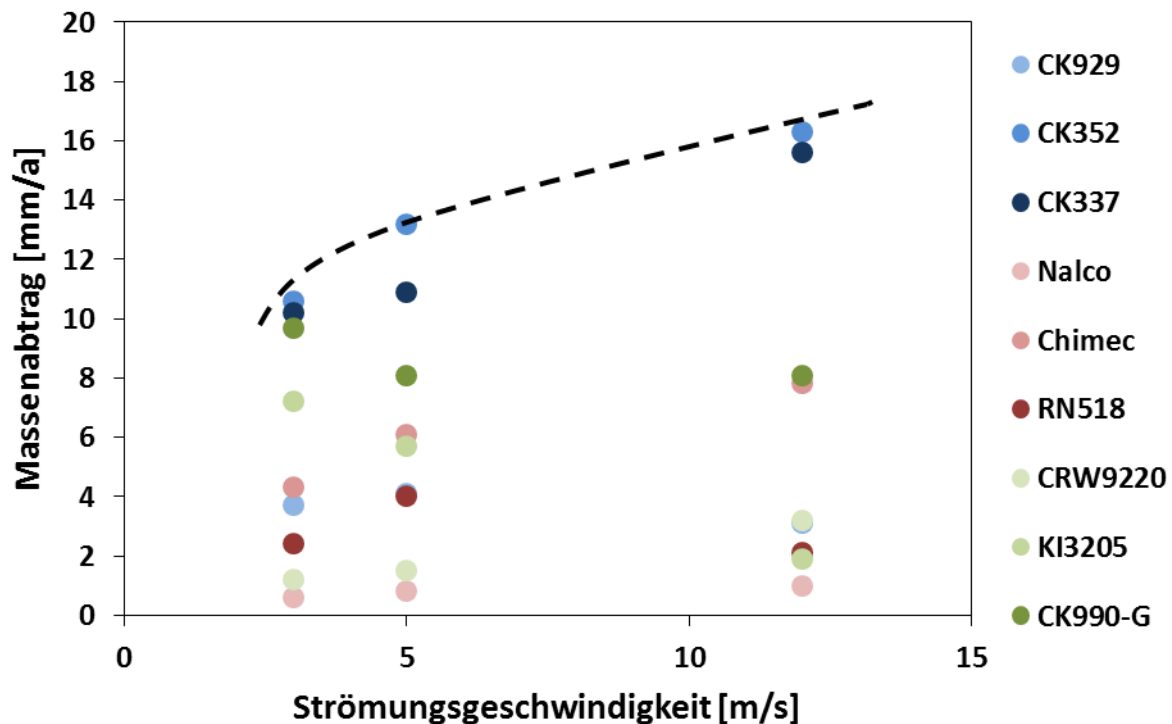


Abbildung 104: Massenverlustraten der Stahlrohrproben L80-1, geprüft bei unterschiedlichen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten unter Zugabe von Inhibitoren mit der Konzentration von 30 ppm, bezogen auf die Flüssigphase, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 15 bar CO<sub>2</sub>, 72 h

Entsprechend den im Literaturteil zitierten Veröffentlichungen zeigen die verwendeten Inhibitoren keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Dies spricht für eine starke Bindung der Moleküle zur Oberfläche. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen könnten hier weiteren Aufschluss über die Haftung an der Oberfläche liefern.

## Einfluss von Chloriden

Die meisten bekannten Öl- und Gaslagerstätten weisen gewisse Mengen an Salzen auf. Die Anwesenheit von Salzen in wässrigen Lösungen fördert die Korrosion von Komponenten aus Stahl und verringert dadurch entscheidend die Lebensdauer von Fördereinrichtungen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche an ungeschützten Stahlproben zeigen, dass die Zugabe von Salz die Korrosionsrate verdoppeln bzw. verdreifachen kann. Als kritischste Konzentration konnte in guter Übereinstimmung mit der Literatur (Abbildung 105), 3% NaCl gefunden werden. [75] Eine Erhöhung der Salzkonzentration bewirkt zunächst einen Anstieg der Korrosionsrate, da die Leitfähigkeit der Lösung zunimmt und Chloride zu einer besseren Löslichkeit der Korrosionsprodukte des Eisens führen und einen lokalen Angriff bewirken. Bei höheren Salzgehalten als 3% kommt es wieder zu einem Abfall der Korrosionsrate, da sich das Aufnahmevermögen der Lösung für  $\text{CO}_2$  reduziert, was ein Ansteigen des pH-Wertes zur Folge hat. Dadurch verringert sich die Aggressivität der Lösung, da dieser Effekt überwiegt.

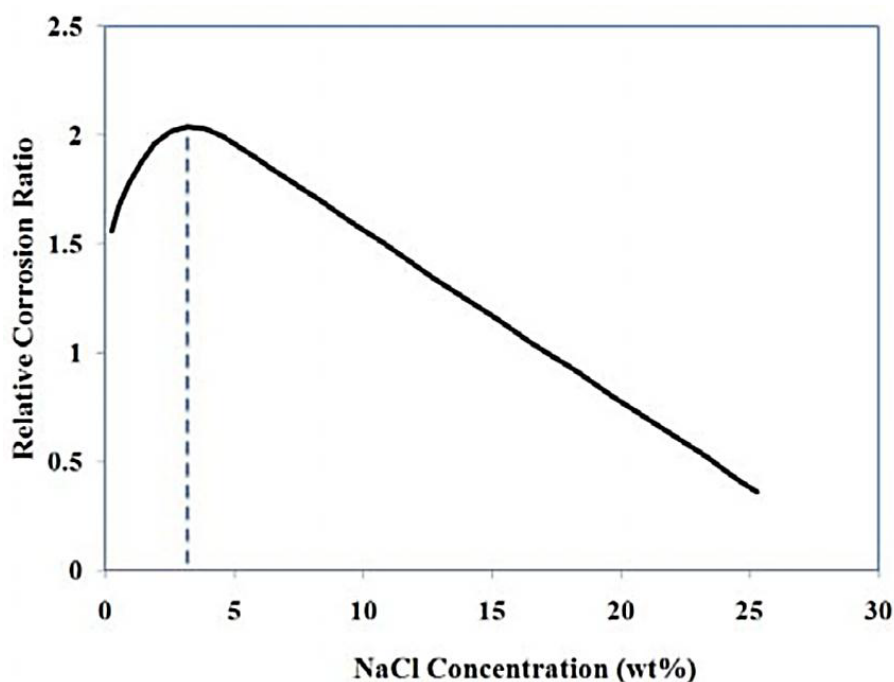


Abbildung 105: Korrosionsrate einer C-Stahlprobe in  $\text{CO}_2$ -hältiger Lösung, abhängig von der Salzkonzentration [75]

Um einen wirkungsvollen Korrosionsschutz bieten zu können ist es deshalb für Inhibitoren entscheidend auch beim Vorhandensein von Salzen eine ausreichende Schutzrate

aufzuweisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass unterschiedliche Inhibitoren mehr oder weniger stark durch die Anwesenheit von Salzen in ihrer Effizienz beeinflusst werden, abhängig von ihrer molekularen Struktur und dem Schichtaufbau auf der Metalloberfläche.

Die Versuche mit Chloriden wurden im Rahmen dieser Arbeit an 4 durch Vorversuche definierten Inhibitoren durchgeführt. Bei den Inhibitoren handelte es sich um einen öllöslichen Inhibitor (CK337) und drei wasserlösliche Inhibitoren. Die wasserlöslichen Inhibitoren unterscheiden sich in ihrem strukturellen Aufbau und wurden deshalb bewusst ausgewählt. Inhibitor CK929 weist als Hauptwirkkomponenten unterschiedliche Formen von Aminen auf. Die Wirkung von Inhibitor RN518 beruht auf Imidazolin und Inhibitor CRW9220 beinhaltet beide Substanzen, sowohl Amine als auch Imidazoline.

Prinzipiell war gedacht, die Versuche zur Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Salzkonzentrationen auf die Inhibitorschutzwirkung sowohl im Flow Loop als auch in einer elektrochemischen Zelle durchzuführen. Anlagenbedingt war es mit dem Flow Loop jedoch nicht möglich bei hohen Salzkonzentrationen zu prüfen, da die Anlage nicht beständig gegen chloridinduzierte Korrosion ist und es binnen kürzester Zeit zu Leckagen kam. Deshalb war man in weiterer Folge bei den Versuchen mit höheren Salzkonzentrationen (3 und 15%) auf elektrochemische Methoden beschränkt.

Die Ergebnisse aller Versuche (Flow Loop und Elektrochemie) zeigen, dass durch die Zugabe von Salz die Korrosion der Stahlproben auch im inhibierten Zustand ansteigt. Exemplarisch sind die Ergebnisse der elektrochemischen Versuche (LPR-Messungen) mit einer Inhibitorkonzentration von 30 ppm in Abbildung 106 zusammengefasst. Auf die Darstellung des öllöslichen Inhibitors wurde aufgrund fehlender Schutzwirkung verzichtet. Ergänzend zeigt die optische Auswertung der Korrosionscoupons der Flow Loop Versuche (bei 0,6 % NaCl Zugabe), dass es zu einer Veränderung der Art des korrosiven Angriffs kommt. Während sich ohne Salz, ein gleich- bis muldenförmiger Angriff an den Proben ausbildet, bewirkt die Zugabe von Chloriden einen lokalen Angriff, der als Lochkorrosion angesprochen werden kann. Dies hat zur Folge, dass bei einer rein gravimetrischen Auswertung der Versuchsproben die errechnete Abtragsrate deutlich unterschätzt wird und somit eine Bestimmung der maximalen Angriffstiefe unbedingt erforderlich ist.

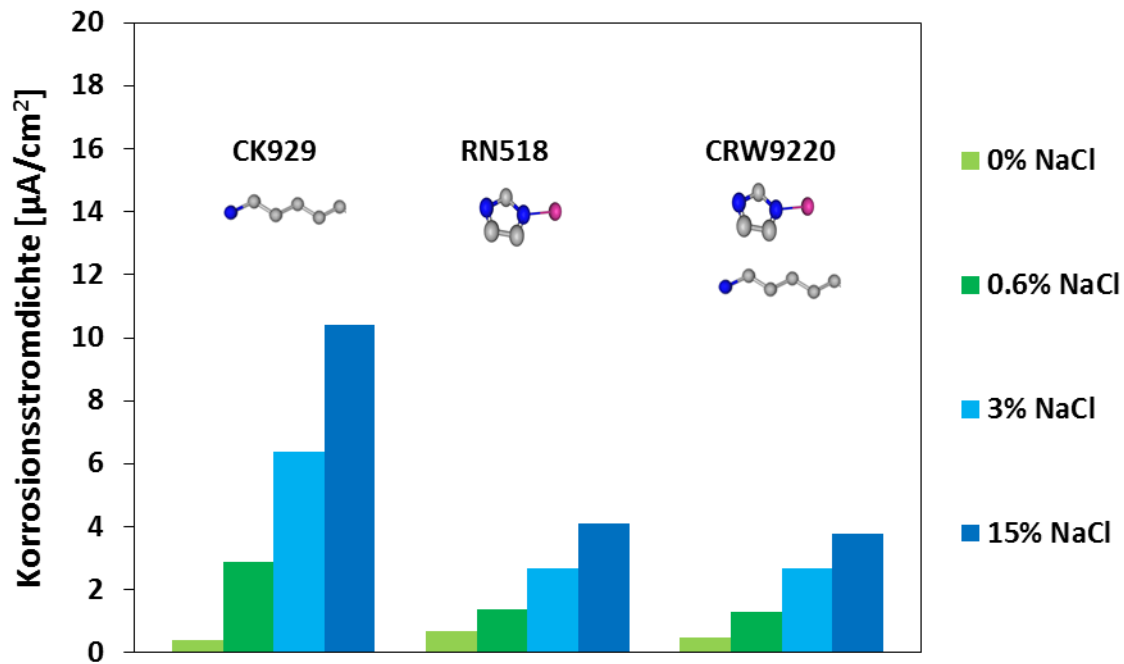


Abbildung 106: Einfluss der Salzkonzentration auf die Korrosionsstromdichten des Werkstoffes L80-1 nach Zugabe unterschiedlicher Inhibitoren mit einer Dosierung von 30 ppm, bestimmt mittels LPR-Messung, 80°C, dest. H<sub>2</sub>O, 1 bar CO<sub>2</sub>.

Betrachtet man die Ergebnisse bezogen auf die einzelnen Inhibitoren fällt auf, dass die Imidazolin-enthaltenden Inhibitoren (RN518, CRW9220) eine bessere Schutzwirkung unter Salzeinwirkung aufweisen. Der Anstieg der Abtragsrate mit zunehmender Salzkonzentration fällt deutlich geringer aus, was für den Aufbau einer besseren Inhibitorschicht an der Metalloberfläche sprechen könnte. Diese Annahme wird auch durch die Resultate der durchgeführten EIS-Messungen unterstützt. Der Realwiderstand (ein Maß für die Güte bzw. Dichte einer Schicht) der Inhibitorschichten von Inhibitor RN518 und CRW9220 ist um den Faktor 3 größer als bei Inhibitor CK929. Ein möglicher Erklärungsansatz dafür könnte sein, dass sich in der Regel bei Imidazolin die Kohlenwasserstoffketten nicht normal zur Oberfläche ausrichten sondern durch die Pentagon-artige Struktur des Imidazolins in einem Winkel kleiner 90° zur Oberfläche vorliegen. Im Zusammenspiel mit dem zweiten, von der Oberfläche weggerichteten negativ geladenen Stickstoffatoms des Imidazolins bewirkt dies möglicherweise eine stärkere Barrierewirkung gegen das Eindringen von Chloridionen (Abbildung 107).

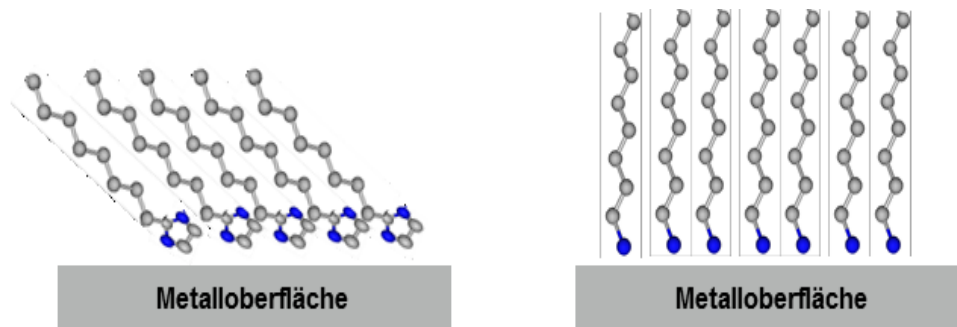


Abbildung 107: Schematischer Vergleich des Aufbaues der Inhibitorschicht eines imidazolin-basierenden und eines amin-basierenden Inhibitors.

Eine Erhöhung der Konzentration auf 100 ppm verbessert die Schutzwirkung aller untersuchten Inhibitoren. Bei einer Dosierung von 100 ppm ist von einer vollständigen Bedeckung der Stahloberfläche durch Inhibitor-Moleküle auszugehen und die „maximale Packungsdichte“ ist erreicht. Bei dieser Konzentration weisen die Coupons der Inhibitoren RN518 und CRW9220 fast keinen erkennbaren Angriff mehr auf, wogegen bei Inhibitor CK929 trotz der hohen Konzentration, lokal in die Tiefe gehender, lochförmiger Angriff auszumachen ist. Wie schon im Literaturteil beschrieben ist nicht nur die Dichte und Anordnung einer Inhibitorschicht von zentraler Bedeutung für die Beständigkeit gegen Chlorid sondern ebenfalls die Dicke der Schicht. Einerseits ist die Dicke der Schicht von der Länge der Kohlenwasserstoffkette abhängig, wo aber in der Regel bei den heutzutage verwendeten Inhibitoren keine großen Unterschiede vorhanden sind. Deshalb kommt in diesem Fall ein zweiter Faktor ins Spiel. Tenside neigen ab einer definierten Konzentration, der sogenannten kritischen Mizellenkonzentration (CMC) zur Bildung von Agglomeraten, genannt Mizellen. Diese strukturelle Anordnung von Molekülen ist energetisch günstiger und tritt nach dem Überschreiten der kritischen Konzentration in der Lösung auf. Es kann aber auch an der Probenoberfläche zu solchen mizellenartigen Anordnungen kommen, die in ihrer gestreckten Form dann als Bi- oder Multilayer in Erscheinung treten. Dadurch wird die Dicke der Inhibitorschicht, respektive die Widerstandsfähigkeit, erhöht. Für die getesteten Inhibitoren wurde die CMC bestimmt. Diese liegt bei allen drei Inhibitoren im Bereich zwischen 40-60 ppm. Folglich würde es auch bei allen drei Inhibitoren zur Ausbildung einer mehrlagigen Schicht kommen. Laut verbreiteten Meinungen in der Literatur ist die Tendenz zur Ausbildung einer mehrlagigen Schicht trotz Vorliegen von Mizellen in der Lösung nicht für alle Inhibitoren gleich stark ausgeprägt. So neigen Amine eher zur Bildung einer

monomolekularen Schicht, während Imidazoline dagegen verstärkt zur Bilayerbildung neigen (Abbildung 108). Welche Ausbildungsform letztendlich an der Oberfläche vorliegt wird vom strukturellen Aufbau des Inhibitors bestimmt, wobei angegliederten Seitengruppen eine zentrale Rolle zukommt.

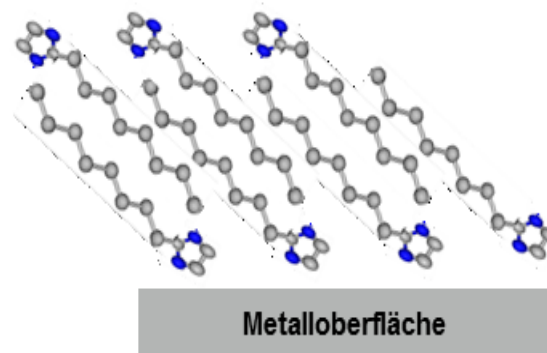


Abbildung 108: Darstellung der Bilayerausbildung eines Imidazolin-basierenden Inhibitors.

Geht man bei den getesteten Inhibitoren von einer Bilayerausbildung bei den Imidazolin-basierenden Inhibitoren aus, würde das Vorliegen einer nur monomolekular ausgebildeten Schicht beim Amin-basierenden Inhibitor CK929 die deutlich schlechtere Schutzwirkung auch bei hohen Konzentrationen erklären. Aufschluss über die Ausbildung von mono- oder mehrlagigen Schichten können nur weiterführende Untersuchungen geben. Eine Abklärung wäre mittels rasterkraftmikroskopischer Untersuchung oder durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) möglich.

### **Einfluss von Sand**

Bei der Exploration von Öl- und Gaslagerstätten kommt es verfahrensbedingt zur Mitförderung von Feststoffen aus der Lagerstätte. Feststoffe, vor allem wenn sie als harte  $\text{SiO}_2$ -Partikel vorliegen, führen zu einem erosiven Verschleiß der Förderrohre. Deshalb wird am Beginn des Rohrstranges ein Filter, genannt Gravel pack, verwendet, um den Großteil der Feststoffpartikel zu entfernen. Sehr feine Partikel können jedoch nicht entfernt werden und führen zu einer Schädigung. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestätigen eine geringe Zunahme des Angriffs bei uninhibierten Stahlproben durch die Zugabe von Sand. Bei der Verwendung von Inhibitoren (CK929 und RN518) konnte keine Zunahme des Angriffs durch Zugabe von Sand



festgestellt werden. Die Dosierrate der Inhibitoren wurde analog zu den Flow Loop Versuchen gewählt (30 und 100 ppm). Dies bestätigt einerseits, dass der Schutzfilm an der Oberfläche ausreichend stabil ist und dass es auch zu keiner nennenswerten Adsorption von Inhibitormolekülen auf den Sandpartikeln kommt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (10 g Sand pro Liter Flüssigkeit) konnte keine Steigerung der Abtragsrate an inhibierten Proben beobachtet werden was auch mehrheitlich von anderen Autoren bestätigt wird.

### **Optimale Dosierrate**

Für den praktischen Einsatz von größter Bedeutung ist die Kenntnis der optimalen Konzentration eines Inhibitors. Entsprechend den Daten aus der Literatur gibt es für jeden Inhibitor eine Grenzkonzentration, ab Erreichen dieser eine maximale Schutzwirkung erzielt wird. Gründe dafür sind, dass die Adsorptionsrate bei dieser Konzentration am größten ist, und der Bedeckungsgrad sein Maximum erreicht. Diese Konzentration wird als kritische Mizellenkonzentration (CMC) bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die CMC der einzelnen Inhibitoren bestimmt und in Verbindung mit den Ergebnissen aus den Korrosionsversuchen betrachtet. Alle untersuchten Inhibitoren weisen bei einer Dosierung oberhalb der CMC ihre maximale Schutzwirkung auf. Basierend auf diesen Ergebnissen sollte die CMC als zentrale Grundlage für die Festlegung von Dosierraten herangezogen werden. Um in der Praxis bestmögliche Schutzraten zu erzielen, sollte die Dosierrate so gewählt werden, dass sichergestellt ist, dass die Konzentration niemals die CMC unterschreitet.

Speziell verschärfende Bedingungen wie die Anwesenheit von Salzen erfordern unbedingt eine Konzentration oberhalb der CMC, da nur dann eine maximal dichte Schicht gebildet wird, die abhängig vom Inhibitor, teilweise als Multilayer vorliegen kann und besonderen Widerstand gegen Chloride bietet. Eine besondere Gefahr bei der Anwesenheit von Chloriden stellt eine Unterdosierung des Inhibitors dar. Es kann dadurch zu lokal stark in die Tiefe gehendem Angriff kommen, was die Lebensdauer von Bauteilen dramatisch verringern kann.

## **Strukturaufklärung und Zusammensetzung**

Ergänzend zu den anwendungstechnischen Parametern sollte im Rahmen dieser Arbeit auch Einblick in den Aufbau und die prinzipielle Wirkungsweise von Inhibitoren gewonnen werden. Dazu wurde im ersten Schritt versucht, die Zusammensetzung einzelner Inhibitoren analytisch zu klären. Als Verfahren wurde sowohl Gas- (GC) als auch Flüssigkeitschromatographie (HPLC), beide gekoppelt mit einem Massenspektrometer, gewählt. Zuerst sollten mittels GC die flüchtigen Stoffe detektiert werden und in weiterer Folge durch HPLC die nichtflüchtigen Stoffe. Die Analyse gestaltete sich als durchaus schwierig und es konnten durch beide Verfahren keine vollständigen Informationen gewonnen werden. Die Problematik liegt grundsätzlich darin, dass die heutzutage verwendeten Inhibitoren organische Mischungen aus einer Vielzahl von chemischen Ausgangsprodukten sind. Die verwendeten Ausgangsprodukte sind dabei in keinsten Weise einheitlich, sondern meist Nebenproduktgemische, die bei anderen chemischen Prozessen anfallen. Diese Tatsache macht eine genaue Aufklärung der Bestandteile eines Inhibitors nahezu unmöglich, da die Gemische einerseits nicht ausreichend gut trennbar sind und auch eine exakte Bestimmung der einzelnen organischen Verbindungen nur schwer möglich ist.

Überblicksmäßig können analytische Verfahren Aussagen bezüglich der Kohlenstoffkettenlänge eines Inhibitors liefern. Die Verteilungskurve der Kettenlänge liefert eine Aussage darüber, ob vermehrt lange oder kurze Kohlenstoffketten vorliegen.

## **Vereinfachte Strukturen**

Da bei der Strukturaufklärung und der Untersuchung der Zusammensetzung von Inhibitoren keine ausreichenden Informationen gewonnen werden konnten, wurden Experimente an selbst hergestellten, vereinfachten Inhibitoren durchgeführt. Dazu wurden mehrere polare Gruppen mit unterschiedlich langen Kohlenstoffketten kombiniert und in Versuchen getestet. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffkettenlänge und der Schutzwirkung festgestellt werden. Erwartungsgemäß wiesen die Substanzen mit der längsten C-Kette die beste Schutzwirkung auf. Die Schutzwirkung aller Reinsubstanzen war jedoch deutlich geringer als die der kommerziellen Inhibitoren. Anscheinend beinhalten diese Inhibitoren noch weitere Zusatzstoffe die einen entscheidenden Einfluss auf die Schutzwirkung haben. Ein möglicher Zusatzstoff konnte durch Recherche ausfindig gemacht werden. Die Zugabe von kleinen Mengen

Natriumthiosulfat steigerte die Wirkung der Testinhibitoren um ein Vielfaches. Die genaue Funktion von Natriumthiosulfat ist nicht eindeutig geklärt. Einerseits schreibt man dem Zusatzstoff Natriumthiosulfat selbst inhibierende Wirkung zu, andere Publikationen sprechen wiederum von einer oberflächenaktivierenden Wirkung, was in weiterer Folge die Adsorption der Inhibitormoleküle fördert.

Die Ergebnisse dieser Versuche verdeutlichen einmal mehr, dass die Wirkungsweise von Inhibitoren auf einem Zusammenspiel vieler einzelner Komponenten beruht und ein Inhibitor eine komplex, aufgebaute Mischung mehrerer Wirkstoffe ist.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es ein tiefergehendes Verständnis von Inhibitoren für die Anwendung in der Öl- und Gasindustrie zu erlangen. Dafür sollten einerseits rein technologische Parameter für den praktischen Einsatz untersucht werden und in weiterer Folge auch Informationen über den Aufbau und die Wirkungsweise von Inhibitoren gewonnen werden.

In Bezug auf den technischen Einsatz der unterschiedlichen Inhibitoren können klare Empfehlungen für den Einsatz von Inhibitoren gegeben werden. In diesem Zusammenhang wurden das Löslichkeitsverhalten, der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und die Zugabe von Chloriden und Sand untersucht. Als entscheidende Größe für die Dosierung wurde die kritische Mizellenkonzentration (CMC) gefunden. Beachtet man die richtige Dosierung (Dosierung oberhalb der CMC) sind einige der untersuchten Inhibitoren in der Lage eine sehr gute Schutzwirkung zu erzielen und die Korrosion auf ein Minimum zu reduzieren. Im Speziellen die Imidazolin-basierenden Inhibitoren (RN518 und CRW9220) erzielten ausgezeichnete Schutzwirkung unter allen realitätsnahen, getesteten Bedingungen. Der rein Amin-basierende Inhibitor CK929 zeigte unter Anwesenheit von Chloriden deutlich schlechtere Schutzwirkung bei gleicher Dosierung.

Die Analyse der Zusammensetzung der getesteten Inhibitoren konnte nicht zufriedenstellend abgeschlossen werden. Derart kompliziert aufgebaute organische Gemische sind mit chromatographischen Methoden weder genügend gut trennbar noch eindeutig massenspektrometrisch bestimmbar. In Bezug auf die Wirkungsweise könnten weiterführende Untersuchungen Klärung bezüglich des Anlagerungsverhalten und des Schichtaufbau an der Oberfläche bringen. Die möglicherweise geeigneten Verfahren wären Infrarotspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

Eine vielversprechende Methode um mehr Verständnis über die Wirkungsweise von Inhibitoren zu erhalten könnte die Synthese bieten. Erste Erkenntnisse konnten durch die Untersuchung selbst hergestellter, einfachst, aufgebauter Testinhibitoren erlangt werden. Die schrittweise Zufügung weiterer Komponenten könnte dabei neue Erkenntnisse und ein besseres Verständnis über die Wirkungsweise derselben liefern.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] R. A. Dawe, *Modern Petroleum Technology*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000
- [2] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science+Business Media LLC, New York, NY, 2010, 357-402
- [3] N. E. Hammer, *Scope and Importance of Inhibitor Technology*, *Corrosion inhibitors* (1994) 1–6
- [4] Uhlig and Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, Wiley, Hoboken, N.J, 2011, 1021-1032
- [5] M. Aliofkhazraei, *Developments in Corrosion Protection*, 2014
- [6] Y. Duda, R. Govea-Rueda, M. Galicia, H. I. Beltran, L. S. Zamudio-Rivera, *Corrosion inhibitors: design, performance, and computer simulations*, *The journal of physical chemistry. B* 109 (2005) 22674–22684
- [7] Wikipedia, *Imidazoline*. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Imidazoline>.
- [8] D. Bajpai, V. K. Tyagi, *Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and their Industrial Applications*, *Journal of Oleo Science* 55 (2006) 319–329
- [9] S. Ramachandran, V. Jovancicevic, *Molecular Modeling of the Inhibition of Mild Steel Carbon Dioxide Corrosion by Imidazolines*, *Corrosion* 55 (1999) 259–267
- [10] S. Ramachandran and V. Jovancicevic, Eds, *Molecular modeling of the inhibition of mild steel CO<sub>2</sub> corrosion by imidazolin*, in: *Corrosion. 1998, 22.-27.3.2015, San Diego, CA, NACE, Houston paper 17*
- [11] F. M. Menger, C. A. Littau, *Gemini Surfactants: A new class of self-assembling molecules*, *Journal of American Chemical Society* 115 (1993) 10083–10090
- [12] J. Yang, X. Liu, S. Jia, and W. Qin, Eds, *A Highly Effective Corrosion Inhibitor Based on Gemini Imidazoline*, in: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2015, 13-15.4.2015, The Woodlands SPE-173777-MS*
- [13] M. A. Migahed, M. M. Shaban, A. A. Fadda, T. A. Ali, N. A. Negm, *Synthesis of some quaternary ammonium gemini surfactants and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for carbon steel in oil well formation water containing sulfide ions*, *RSC Adv* 5 (2015) 104480–104492
- [14] Prathibha B.S, Kotteeswaran P, Bheema Raju V, *Study of the Inhibition of Mild Steel Corrosion by Quaternary Ammonium Compound in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Medium*, *Research Journal of Recent Sciences* 2 (2013) 1–10

- [15] V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Price, Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors, *Corrosion* 55 (1999) 449–455
- [16] S. Ramachandran, B. Tsai, M. Blanco, H. Chen, et al, Self-Assembled Monolayer Mechanism for Corrosion Inhibition of Iron by Imidazolines, *Langmuir* 12 (1996) 6419–6428
- [17] X. Liu, Y. G. Zheng, Effect of hydrophilic group on inhibition behaviour of imidazoline for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 in 3%NaCl solution, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 43 (2008) 87–92
- [18] M. A. Kelland, *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, Second Edition, Taylor and Francis, Hoboken, 2014
- [19] Z. Moradi, M. M. Attar, An investigation on the inhibitory action of benzazole derivatives as a consequence of sulfur atom induction, *Applied Surface Science* 317 (2014) 657–665
- [20] E. Gulbrandson and R. Nyborg, Eds, Effect of steel microstructure and composition on inhibition of CO<sub>2</sub> Corrosion, in: *Corrosion 2000*. 2000, 26.-31.3.2000, Orlando, NACE, Houston paper 00023
- [21] S. Srinivasan, *Environmentally-friendly corrosion inhibitors for the amine based CO<sub>2</sub> absorption process*, University of Regina, Regina, 2000
- [22] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [23] A. Semmler, *Adsorption ionischer Tenside an der Phasengrenze wässrige Lösung/Luft*, Utz Wissenschaft, München, 1998, *Physikalische Chemie*
- [24] I. T. Ismayilov, H. M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, E. N. Efremenko, et al, Novel Synthesized Surfactants Based on Palm Oil and Monoethanolamine as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in CO<sub>2</sub> Environments, *American Journal of Chemistry* 4 (2014) 155–165
- [25] H. M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, E. E. Qasimov, I. T. Ismayilov, Inhibition of carbon steel corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated brine using some newly surfactants based on palm oil Experimental and theoretical investigations, *Materials Chemistry and Physics* 142 (2013) 502–512
- [26] H. M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov, I. T. Ismayilov, Development of New Eco-friendly Corrosion Inhibitors Based on Vegetable Oils for protection from CO<sub>2</sub> Corrosion, *Chemistry Journal* 02 (2012) 38–49

- [27] V. Jovancicevic, S. Ramachandran, and P. Prince, Eds, Inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors, in: Corrosion. 1998, 22.-27.3.2015, San Diego, CA, NACE, Houston paper 18
- [28] I. Jevremović, M. Singer, S. Nešić, V. Mišković-Stanković, Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide, Corrosion Science 77 (2013) 265–272
- [29] F. A. Ansari, M. A. Quraishi, Inhibitive Performance of Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Formic Acid, Portugaliae Electrochimica Acta 28 (2010) 321–335
- [30] M. L. Free, Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion Science 44 (2002) 2865–2870
- [31] The Thomas/Penfold Group, Molecular Interactions-II. Available: <http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/amphi.html>.
- [32] C. Mackenzie, C. Rowley-Williams, M. Rowe, and C. Wilson, Eds, A Novel and Rapid system to Analyze Brines for the Optimum Functional Dose of Corrosion Inhibitors, in: Corrosion. 2011, 13.-17.3. 2011, Houston, NACE, Houston paper 11071
- [33] M. V. Thorsteinsson, J. Richter, A. L. Lee, P. DePhillips, 5-Dodecanoylamino fluorescein as a probe for the determination of critical micelle concentration of detergents using fluorescence anisotropy, Analytical biochemistry 340 (2005) 220–225
- [34] C. Mackenzie, V. Magdalenic, E. Perfect, M. Achour, and D. Blumer, Eds, Development of a New Corrosion Management Tool - Inhibitor Micelle Presence as an Indicator of Optimum Dose, in: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2010, Aberdeen SPE-130285-MS
- [35] P. Held, Rapid Critical Micelle Concentration (CMC) Determination Using Fluorescence Polarization. Available: [http://www.biotek.com/assets/tech\\_resources/CMC\\_App\\_Note.pdf](http://www.biotek.com/assets/tech_resources/CMC_App_Note.pdf).
- [36] N. Ataci, A. Sarac, Determination of Critical Micelle Concentration of PEG-10 Tallow Propylamine Effects of Salt and pH, AJAC 05 (2014) 22–27
- [37] U. P. Preiss, P. Eiden, J. Luczak, C. Jungnickel, Modeling the influence of salts on the critical micelle concentration of ionic surfactants, Journal of colloid and interface science 412 (2013) 13–16

- [38] ASTM Standard G184-06, Ed, Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage2006, West Conshohocken
- [39] ASTM Standard G185-06, Ed, Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode2006, West Conshohocken
- [40] C. D. Taylor, A. Chandra, J. Vera, N. Sridhar, Multiphysics modelling, quantum chemistry and risk analysis for corrosion inhibitor design and lifetime prediction, *Faraday discussions* 180 (2015) 459–477
- [41] Asm International, Corrosion in the petrochemical industry, A S M International, [S.I.], 2015
- [42] M. Achour, C. Johlmann, and D. Blumer, Eds, Understanding the Corrosion Inhibitor Partitioning in Oil an Gas Pipelines, in: SPE International. 2008, 3.-6. 2008, Abu Dhabi, Society of Petroleum Engineers SPE 117942
- [43] P. S. Rodis, V. T. Karathanos, A. Mantzavinou, Partitioning of Olive Oil Antioxidants between Oil and Water Phases, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 596–601
- [44] M. Joosten, J. Kolts, P. Humble, M. Gough, and I. Hannah, Eds, Partitioning of corrosion Inhibitors in relationship to oil field applications and laboratory testing, in: *Corrosion 2000*. 2000, 26.-31.3.2000, Orlando, NACE, Houston TX paper 00018
- [45] V. S. Sastri, *Corrosion inhibitors*, Wiley, Chichester, 1998
- [46] H. Chen, T. Hong, and W.P. Jepson, Eds, High Temperature corrosion inhibition performance of imidazoline and amide, in: *Corrosion*. 2000, 26.-29.3.2000, Orlando, NACE, Houston paper 00035
- [47] H. Malik, Effect of pH on the inhibition of mild steel in CO<sub>2</sub> saturated brine solution, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 47 (2000) 88–93
- [48] V. Jovancicevic, J. Bockris, J. Carbajal, P. Zelenay, T. Mizuno, Adsorption and Absorption of Chloride Ions on Passive Iron Systems, *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986) 2219–2226
- [49] D. A. López, S. N. Simison, S. R. de Sánchez, Inhibitors performance in CO<sub>2</sub> corrosion, *Corrosion Science* 47 (2005) 735–755
- [50] Y. Liu, W. Yang, J. Wang, Experimental study for the stratified to slug flow regime transition mechanism of gas-oil two-phase flow in horizontal pipe, *Front. Energy Power Eng. China* 2 (2008) 152–157



- [51] L. M. Al-Hadhrami, S. M. Shaahid, L. O. Tunde, A. Al-Sarkhi, Experimental study on the flow regimes and pressure gradients of air-oil-water three-phase flow in horizontal pipes, *TheScientificWorldJournal* 2014 (2014) p. 810527
- [52] A.H. Lee, J.Y. Sun, and W.P. Jepson, Eds, Study of Flow Regime TRansitions of Oil-Water-Gas Mixtures in Horizontal Pipelines, in: International Society of Off-shore and Polar Engineers Conference. 1993, 6.-11.06.1993, Singapore, The International Society of Offshore and Polar Engineers, Mountain View, CA 159-164
- [53] A. Nor, M.F. Suhor, M.F. Mohamed, M. Singer, and S. Nešić, Eds, Corrosion of carbon Steel in High CO2 Enviroment: Flow Effect, in: Corrosion. 2011, 13.-17.3.2011, Houston, NACE, Houston paper 11242
- [54] Y. Chen, H.J. Chen, and W.P. Jepson, Eds, Effects of Multiphase flow on corrosion Inhibitor, in: Corrosion 99. 1999, 25.-30.4.1999, San Antonio, NACE, Houston paper 12
- [55] R. Barker, X. Hu, A. Neville, The influence of high shear and sand impingement on preferential weld corrosion of carbon steel pipework in CO2-saturated environments, *Tribology International* 68 (2013) 17–25
- [56] G. Schmitt and M. Mueller, Eds, Critical wall shear stresses in CO2 corrosion of carbon steel, in: Corrosion. 1999, 25.-30.4.1999, San Antonio, NACE, Houston TX paper 44
- [57] G. Schmitt, Drag reduction by corrosion inhibitors – A neglected option for mitigation of flow induced localized corrosion, *Materials and Corrosion* 52 (2001) 329–343
- [58] Y. Xiong, B. Brown, B. Kinsella, and S. Nestic, Eds, AFM studies of the adhesion properties of surfactant corrosion inhibitor films, in: Corrosion. 2013, 17.-21.3.2013, Orlando, NACE, Houston TX paper 2521
- [59] W. Li, Y. Xiong, B. Brown, K. Kee, and S. Nestic, Eds, Measurements of Wall Shear Stress in Multiphase Flow and its Effect on Protective FeCO<sub>3</sub> Corrosion Product Layer Removal, in: Corrosion. 2015, 15.-19.3.2015, Dallas, NACE, Houston TX paper 5922
- [60] P. Junglas, *Strömungslehre 2, Vorlesungsskript*, Private Hochschule für Wirtschaft und Technik in Vechta. Available: <http://www.peter-junglas.de/fh/vorlesungen/stroemungslehre2/html/kap1-4-3.html>.

- [61] E. Gulbrandson and A. Grana, Eds, How Does Fluid Flow Affect Performance of CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibitors, in: International Symposium on Oilfield Corrosion. 2005, 13.5.2005, Aberdeen, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX SPE 95095
- [62] K. Kee, S. Richter, M. Babic, and S. Nešić, Eds, Flow Patterns and Water Wetting in Oil-Water Two Phase Flow - A Flow Loop Study, in: Corrosion. 2014, 9.-13.3.2014, San Antonio, NACE, Houston TX paper 4068
- [63] M. E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca, CO<sub>2</sub> corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 35 (2015) 19–28
- [64] H.-h. Zhang, X. Pang, M. Zhou, C. Liu, et al, The behavior of pre-corrosion effect on the performance of imidazoline-based inhibitor in 3wt.% NaCl solution saturated with CO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* 356 (2015) 63–72
- [65] L. D. Paolinelli, T. Pérez, S. N. Simison, The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO<sub>2</sub> corrosion, *Corrosion Science* 50 (2008) 2456–2464
- [66] H.-h. Zhang, X. Pang, M. Zhou, C. Liu, et al, The behavior of pre-corrosion effect on the performance of imidazoline-based inhibitor in 3wt.% NaCl solution saturated with CO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* 356 (2015) 63–72
- [67] D. A. López, S. Simison, S. R. de Sanchez, The influence of steel microstructure on CO<sub>2</sub> corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 845–854
- [68] D. López, W. Schreiner, S. de Sánchez, S. Simison, The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO<sub>2</sub> corrosion, *Applied Surface Science* 236 (2004) 77–97
- [69] M. Tandon, K.P. Roberts, J.R. Shadley, S. Ramachandran, and V. Jovancicevic, Eds, Flow Loop studies of Inhibition of Erosion-Corrosion in Co<sub>2</sub> Enviroments with Sand, in: CORROSION . 2006, 12.-16.03, San Diego, NACE paper 6597
- [70] V. Pandarinathan, K. Lepková, S. I. Bailey, R. Gubner, Evaluation of corrosion inhibition at sand-deposited carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine, *Corrosion Science* 72 (2013) 108–117
- [71] R. Barker, A. Neville, X. Hu, S. Cushnaghan, Evaluating Inhibito Performance in CO<sub>2</sub>-Saturated Erosion-Corrosion Enviroments, *Corrosion* 71 (2015) 14–29
- [72] API Specifiation 5CT, Ed, Specification for Casing and Tubing 2001, American Petroleum Institute, Washington, D.C.

- [73] T. Vogl, Untersuchung des Erosionskorrosionsverhalten von Kohlenstoffstählen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Inhibitoren, Montanuniversität Leoben, 2012
- [74] M. Rückemann, Identifikation von möglichen chemischen Methoden zur qualitativen Eingangskontrolle von Korrosionsinhibitoren in der Erdölförderung, Technische Universität Wien, 2014
- [75] S. Hassani, K.P. Roberts, S.A. Shirazi, J.R. Shadley, E.F. Rybicki, and C. Joia, Eds, Flow Loop study of Chloride Concentration Effect in Erosion, in: Corrosion. 2011, NACE, Houston paper 11237